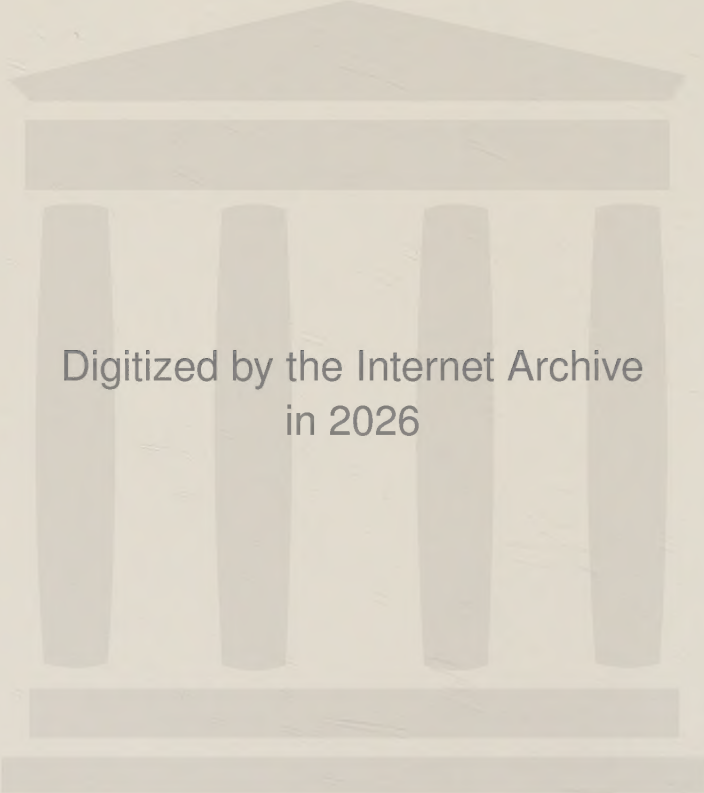


Neue Reaktionen von Metallcyaniden und Isoblausäure-Komplexen

Wolfgang Weigand



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554808_0022

Neue Reaktionen von Metallcyaniden und Isoblausäure-
Komplexen

Dissertation
der
Fakultät Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Wolfgang Weigand
aus
München

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1986

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1983 bis März 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer, der mir mit wertvollen Diskussionen und Ratschlägen zur Seite stand, danke ich herzlich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen, für menschlich wie wissenschaftlich schöne und fruchtbare Jahre.

φύσις κρύπτεσθαι φιλεῖ

Die Natur liebt es, sich zu verbergen.

Heraklit

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin
ich für die großzügige Gewährung eines
zweijährigen Doktoranden-Stipendiums
zu besonderem Dank verpflichtet.

M e i n e n E l t e r n

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Seite
Allgemeiner Teil	
1. Einleitung	1
2. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit α,β -unge- sättigten Ketonen in Anwesenheit von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	6
2.1. Umsetzung von $\text{trans-(R}_3\text{P)}_2\text{Pt(CN)}_2$ ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) mit α,β -ungesättigten Ketonen	6
2.1.1. IR-Spektren	8
2.1.2. Kernresonanzspektroskopische Daten von <u>1 - 13</u>	11
2.1.3. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus	19
2.2. Umsetzung von $\text{trans-(R}_3\text{P)}_2\text{Pd(CN)}_2$ ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) mit α,β -ungesättigten Ketonen	22
2.2.1. IR-Spektren	24
2.2.2. Kernresonanz-Daten von <u>14-24</u>	24
2.3. Umsetzung von $\text{cis-(phen)}_2\text{Fe(CN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25) mit α,β -ungesättigten Ketonen	27
2.3.1. Darstellung der Komplexe <u>26-32</u> ,	28
2.3.2. IR-Spektren	30
2.3.3. Kernresonanz-Daten von <u>25-32</u>	33
2.3.4. Röntgenstrukturanalyse von <u>32</u>	35
2.4. Umsetzungen von 33, 35 und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(PPh}_3)$ $(\text{CO})(\text{CN})$ mit α,β -ungesättigten Ketonen	37
2.4.1. Darstellung der Komplexe <u>33a-33f</u> und <u>35a-35e</u>	38
2.4.2. IR-Spektren und Kernresonanz-Daten	39
2.5. Versuche zur Darstellung von homoleptischen Octo- isonitril-Wolfram(IV)-Komplexen	44

	Seite
2.6. Reduktion der Carbonylgruppe von γ -Oxoiso-	45
cyanid-Komplexen zur Alkoholfunktion	
3. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit $\text{HBF}_4 \cdot$	50
Et_2O und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	
3.1. Literaturübersicht	51
3.2. Spektroskopische Daten von <u>41</u> , <u>43</u> - <u>46</u>	52
3.3. Röntgenstrukturanalyse von <u>41</u>	58
4. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit Carb-	61
oxoniumtetrafluoroboraten	
4.1. Darstellung der Komplexe <u>47a-50</u>	63
4.2. Spektroskopische Daten von <u>47a-50</u>	65
5. Darstellung von Alkylisocyanid-Komplexen aus	67
Cyanometallsäuren und Alkoholen mit Hilfe der	
Hydroxylgruppenaktivierung	
5.1. Darstellung der Komplexe <u>52-55</u>	68
5.2. Spektroskopische Daten von <u>51-55</u>	70
6. Reaktionen von Carbodiimiden mit Cyanometallsäuren	72
6.1. Darstellung des Isocyanoformamidin-Liganden am	73
Komplex	
6.2. Umsetzung von Cyanometallkomplexen mit Carbodi-	75
imid und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	
7. Reaktionen von Cyanometallsäuren und Cyanometall-	78
komplexen mit Epoxiden	
7.1. Umsetzungen von <u>60</u> , <u>66</u> und <u>77</u> mit Epoxiden	78
7.2. Literaturübersicht	82
7.3. Spektroskopische Daten der Komplexe <u>60-82</u>	84
7.4. Umsetzungen von Hexacyanometall(II)säuren mit	96
Epoxiden	

	Seite
7.5. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit Epoxiden	102
7.6. Bemerkungen zum Mechanismus und zur Regiochemie der Epoxidringöffnung	103
7.7. Röntgenstrukturanalysen von <u>63</u> und <u>68</u>	106
8. Die Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ (<u>93</u>)	113
 Experimenteller Teil	
1. Vorbemerkungen	118
2. Ausgangsverbindungen	119
3. - 11. Darstellungen der Verbindungen <u>2</u> - <u>93</u>	119-154
 Literaturverzeichnis	 155
Zusammenfassung	164

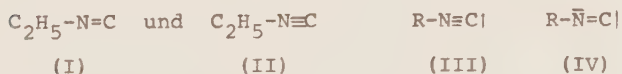
Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die Anfänge der Isonitrilchemie reichen bis etwa 1850 zurück. Auch vor dieser Zeit wurden Umsetzungen von Alkyljodiden mit Silbercyanid beschrieben, wobei häufig Substanzen mit abstoßendem Geruch erhalten wurden.

Erst Lieke ¹⁾ stellte 1859 nähere Untersuchungen an einer Flüssigkeit mit "penetrantem" Geruch an, die aus Allyljodid und Silbercyanid erhalten wurde. Die säurekatalysierte Hydrolyse führte nicht zur erwarteten Crotonsäure, sondern zur Ameisensäure.

Einige Jahre später begannen Gautier ^{2,3)} und Hofmann ^{4,5)} gezielt verschiedene Isonitrile aus Aminen, Chloroform und Kaliumhydroxid darzustellen - eine Methode, die später in der organischen Analyse zum Nachweis von primären Aminen genutzt wurde. Diese "Isomeren der gewöhnlichen Nitrile" interpretierte Gautier als "wahre Homologe der Blausäure" ⁶⁾ und er schrieb ihnen folgende Strukturen (I) und (II) zu:



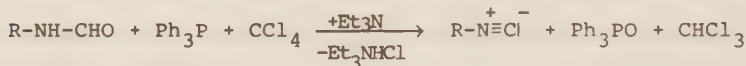
1930 wurden durch Lindemann und Wiegrebe ⁷⁾ diese Strukturvorschläge bestätigt und durch die Resonanzformeln (III) und (IV) ergänzt. Gerade Struktur (III) stand im Einklang mit der damals neuen Oktettregel und sie konnte auch dem isoelektronischen Kohlenmonoxid an die Seite gestellt werden, das Langmuir mit ähnlichen Resonanzformeln (V) und (VI) beschrieb. ⁸⁾



In der folgenden Zeit entwickelte sich dann aufgrund der vielfältigen Reaktivität der Isonitrile ein weites, gut untersuchtes Feld der Organischen Chemie ⁹⁾. I. Ugi entwickelte mit der Phosgen-Methode einen effizienten Syntheseweg für Isonitrile ¹⁰⁾. N-monosubstituierte Formamidine werden mit Phosgen in Anwesenheit von tertiären Aminen zu Isonitrilen dehydratisiert:



Als ein weiterer Weg zu Isonitrilen erweist sich die Methode von R. Appel ¹¹⁾; hier wird das System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ zur Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamidinen verwendet:



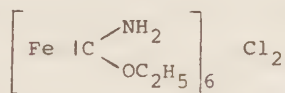
Isocyanid-Komplexe

Kehren wir nochmals zurück in das Jahr 1854, so treffen wir auf H.L. Buff, den wir vielleicht als den Vater der Isocyanidkomplexe nennen können; Buff versetzte die freie Hexacyanoferrat(II)säure mit einer alkoholischen Salzsäurelösung und er erhielt farblose Kristalle, für die er eine Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufstellte ¹²⁾. Die Arbeiten von Buff wurden dann einige Jahrzehnte später von Freund ¹³⁾ wieder aufgenommen und auch er fand eine Verbindung mit der Bruttoformel $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$. Nach näherer Untersuchung des chemischen Verhaltens dieser Verbindung kam Freund zu dem Schluß, daß die Cyanogruppen im $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Anion in einen Iminoester der Ameisensäure umgewandelt wurden. Diese Reaktion sollte der Reaktion von freier Blausäure mit Ethanol in Gegenwart von

Salzsäure, die zum Hydrochlorid eines Iminoesters der Ameisensäure führt, ähnlich sein:



Freund ¹³⁾ und später auch v. Baeyer ¹⁴⁾ vermuteten, daß der obengenannte "Buffsche Körper" ebenfalls den Charakter eines Iminoesters aufweist und sie schlugen folgende "Metall-carben"-Struktur vor:



Vermutlich lag aber eine Verbindung mit vier ethylierten Cyanogruppen der Form $[\text{Fe}(\text{CNC}_2\text{H}_5)_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor und kein Iminoester-Komplex.

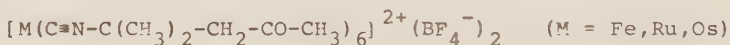
Den ersten gezielt alkylierten Cyanokomplex erhielt dann Freund ¹³⁾ 1888 aus $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit Ethyliodid, wobei das tetraalkylierte Produkt $\text{Fe}(\text{CNet})_4(\text{CN})_2$ entstand. Besonders eingehende Studien zur Alkylierung am System $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ wurden von Hartley in den Jahren 1910-1933 durchgeführt ¹⁵⁾.

Als Alkylierungsmittel wurden Alkyliodide und Dimethylsulfat eingesetzt. Auch die cis- und trans-Isomeren des Tetramethylisocyaniddicyanoeisen(II) konnten nachgewiesen werden ^{15c,16,18)}.

Hölzl zeigte, daß in alkalischer Lösung "ganze Moleküle Isonitril abgesprengt" werden, während im sauren Milieu eine Verseifung des Isonitrils zur Ameisensäure und zum Alkylamin erfolgt ¹⁷⁾. Hölzl übertrug die Methode der Alkylierung von Cyanogruppen auch auf Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ (M = Mo, W) und erhielt eine große Zahl Neutralkomplexe $[\text{M}(\text{CNR})_4(\text{CN})_4]$ mit verschiedenen Resten R ^{19,20)}.

In neuerer Zeit wurde die Bildung von Metall-Isocyaniden aus Cyano-Komplexen von Heldt systematisch erforscht ²¹⁻²⁴⁾. Beachtung gebührt den Ergebnissen von Otsuka ²⁵⁾, der aus 1,1-Dialkylalkenen mit Blausäure in Gegenwart von Kupferhalogeniden neuartige tert.-Alkylisocyanid-Kupferkomplexe darstellte und den Isonitrilliganden mit wäßriger Kaliumcyanidlösung abspalten konnte. Durch Protonierung von Cyanokomplexen entstehen Metallverbindungen mit der im freien Zustand nicht stabilen Isoblausäure $\text{IC}\equiv\text{N-H}$, dem Grundkörper der Isocyanide, als Liganden z.B. $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNH})$ ²⁶⁾, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{OEt})(\text{CNH})]^+ \text{PF}_6^-$ ²⁷⁾, $\text{M}(\text{CO})_5(\text{CNH})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) ²⁸⁾, $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNH})]^+ \text{PF}_6^-$ ²⁹⁾, $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_4$ ³⁰⁾. Dies waren die ersten komplexstabilisierten, frei nicht existenzfähigen Isocyanide.

Neuerdings werden Komplexe mit ungewöhnlichen funktionalisierten Isocyaniden aus Metallcyaniden synthetisiert. So fanden Beck und Schaal 1972 ³¹⁾ neuartige γ -Oxoisocyanidliganden aus $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Aceton:



Weitere neue Wege zu funktionalisierten Isocyanidliganden mit Metallcyaniden als Vorstufen sind in Übersichtsartikeln von Fehlhammer ³²⁾ und Oosthuizen ³³⁾ aufgezeichnet. Besondere Beachtung verdienen hierbei ein Carbonyldiisocyanidkomplex $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{CN}-\text{C}(\text{O})-\text{NC}(\text{CO})_2\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) ³⁴⁾, aber auch ein Isodicyankomplex $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ³⁵⁾.

Reaktionen von R_2ECI ($\text{R} = \text{Et}, \text{OEt}, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) bzw. R_3ECI ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) mit Cyanokomplexanionen wie $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$ führen zu "P-Isocyaniden" $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2-(\text{CNER}_2)$ ³⁶⁾ und zu (olefin) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CNER}_3)$ ³⁷⁾. Eine weitere

Methode zur Darstellung ungewöhnlicher α -funktionalisierter Isonitrilliganden wurde von Fehlhammer³⁸⁾ gefunden; Aryl-diazoniumsalze $[4-XC_6H_4N_2]Cl$ ($X = H, Cl, Br$) und $[M(CO)_5CN]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) in THF, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_6H_5Cl und CH_3Cl ergeben Komplexe der Form $M(CO)_5CNX$ mit $X = \overline{CH(CH_2)_3O}$, $CHCl_2$, CCl_3 , $C(O)-C_6H_4Cl$, $C(O)-CH_2Cl$. Fehlhammer nennt dieses Verfahren "radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen"³²⁾. Andere Komplexe mit N- α -funktionalisierten Isocyanidliganden z.B. $(Aryl)Cr(CO)_2(CNC(O)Ph)$ ³⁹⁾ oder $(C_5H_5)Co(CNCOR)_2$ ($R = t-Bu, 1-Adamantyl$)³⁹⁾ erhält man aus $K[(aryl)Cr(CO)_2(CN)]$ bzw. $K[(C_5H_5)Co(CO)(CN)]$. Der N-acyl-Komplex $Cr(CO)_5(CNCOR)$ ($R = t-Bu, Ph$) hingegen entsteht aus $[Cr(CO)_5CN]^-$ und $RCOOEt$ in Ethanol unter Basenzusatz⁴⁰⁾.

In dieser Arbeit soll die Suche nach Synthesen neuartiger funktionalisierter Isocyanidliganden an Cyanometallkomplexen fortgeführt werden. Auch Reaktionen an den Komplexen und Ab-spaltungen der Isonitrilliganden sollen versucht werden.

2. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit α,β -ungesättigten Ketonen in Anwesenheit von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

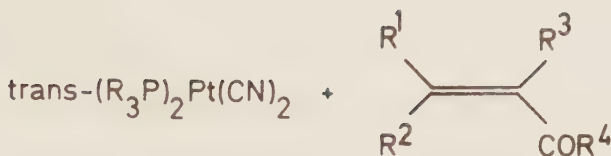
2.1. Umsetzung von $\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) mit α,β -ungesättigten Ketonen

Alkylierungsversuche am System $\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ wurden erstmals von Treichel ⁴¹⁾ unternommen. Methyljodid als Reagenz führte nicht zum Ziel, denn es entstand unter Substitution der Phosphanliganden $\text{Pt}(\text{CNCH}_3)_2(\text{I})_2$. Die Verwendung des stärkeren Alkylierungsmittel $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ließ den gewünschten Komplex $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNCH}_3)_2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ 8 entstehen. Bisher waren von Palladium- und Platinkomplexen dieser Struktur mit funktionalisierten Isonitrilliganden keine Vertreter bekannt, und so erschien uns die Umsetzung mit α,β -ungesättigten Ketonen, wie sie bereits bei den Reaktionen mit $\text{K}_4\text{M}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) gelungen waren, erfolgversprechend ^{31,42)}.

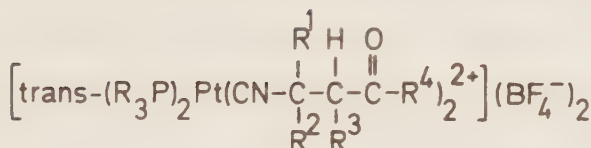
Interessant in diesem Zusammenhang ist die von Saegusa et al. gefundene Reaktion von α,β -ungesättigten Ketonen mit tert.-Butylisocyanid in Anwesenheit von TiCl_4 . Hier entstehen β -Cyano-ketoverbindungen ⁴³⁾:



In unserem Fall erfolgt ein Angriff des nucleophilen Stickstoffs der Cyanogruppe unter Zusatz von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Überschuß nach einer 1,4-Addition an das α,β -ungesättigte Keton. Es entstehen dikationische γ -Oxoisocyanidkomplexe:



R = Et 1
R = Ph 7



R = Et: 2 R¹=R²=R³=H; R⁴=Me

3 R¹=R²=R³=H; R⁴=Et

4a R¹=R²=R⁴=Me; R³=H

5 R¹=R³=H; R²=Me; R⁴=Et

6 R¹=R²=Me; R³, R⁴=CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂

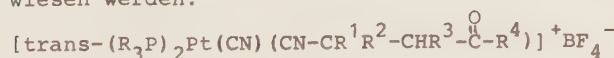
R=Ph: 9 R¹=R²=R³=H; R⁴=Me

10 R¹=R²=R³=H; R⁴=Et

11a R¹=R²=R⁴=Me; R³=H

12 R¹=R³=H; R²=Me; R⁴=Et

In einigen Fällen kann auch der Mono-Isonitrilkomplex nachgewiesen werden:



4b R¹=R²=R⁴=Me; R³=H

R = Et

11b R¹=R²=R⁴=Me; R³=H

R = Ph

13 R¹=R²=Me; R³, R⁴=CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂

R = Ph

Bei der Darstellung von 4a und 4b fällt der höhergeladene, in apolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 wenig lösliche dicationische Komplex 4a aus, während 4b sich in Lösung befindet. So können die beiden Verbindungen quantitativ getrennt und charakterisiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 3 d und länger, erhält man fast nur mehr 4a als farblosen Niederschlag. 11b hingegen entsteht nach einer Art retro-Michael-addition durch mehrstündiges Rühren in DMSO; das dabei sich zurückbildende Mesityloxid kann nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt ^{13}C -NMR). Daß sich bei 13 ausschließlich der Mono-Isocyanidkomplex bildet, ist wohl auf sterische Gründe zurückzuführen. Die Tendenz zur retro-Michaeladdition und der damit verbundenen Abspaltung des α,β -ungesättigten Ketons und von HBF_4 ist allen diesen Komplexen eigen, so daß bereits nach 2 d eine merkliche Zersetzung in feuchter Atmosphäre festgestellt wird. Unter trockenem Stickstoff sind die farblosen bis leicht beigefarbenen Verbindungen jedoch sehr stabil und können unbegrenzt aufbewahrt werden.

2.1.1. IR-Spektren (Tab. 1,)

In den IR-Spektren der Komplexe 1-13 lassen sich die charakteristischen Absorptionen leicht zuordnen. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Schwingungen treten als sehr intensive und scharfe Banden auf und sind bei den Platinkomplexen 2-6 und 8-13 um etwa $100\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Cyanometallkomplexen 1 und 7 hypsochrom verschoben. Die Lage dieser $\nu(\text{CNR})$ -Schwingungen bei $2220\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ deutet darauf hin, daß der Isocyanid-Ligand wie in anderen kationischen Komplexen in erster Linie als σ -Donor agiert; der Metall-Rückbindungsanteil ist gering (41-47). In einem entsprechenden Platinkomplex

in der Oxidationsstufe Null $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNT-Bu})_2]$ findet man die $\nu(\text{CNR})$ bei bedeutend tieferen Wellenzahlen (2030 cm^{-1}) entsprechend einem sehr viel stärkeren π -Rückbindungsanteil^{48,49,50}. IR-spektroskopisch können auch die Hydrolyse der Isocyanidkomplexe und die Rückbildung der Cyanokomplexe verfolgt werden: läßt man einen KBr-Preßling mit Substanzproben von 3 und 4 mehrere Stunden an der Luft, so erkennt man nach nochmaliger Aufnahme eines Spektrums das Auftreten von Absorptionen bei ca. $2120\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$, die dem Ausgangskomplex 1 zukommen.

Ein Strukturbeweis für die trans-Konfiguration der Komplexe erbringt in allen Fällen die im Lösungs-IR einzige, scharfe $\nu(\text{CNR})$ -Bande. Zwar tritt im KBr-IR manchmal eine Aufspaltung von etwa 20 cm^{-1} auf, doch kann dies als Anisotropie-Effekt im Festkörper erklärt werden. Bei analogen cis-konfigurierten Verbindungen, wie $[(\text{diphos})\text{Pt}(\text{CNCH}_3)_2]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$, erkennt man auch in Lösung zwei $\nu(\text{CNR})$ -Banden bei 2284 cm^{-1} und 2191 cm^{-1} ⁴¹. Bei den $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Komplexen 7-13 liefern zusätzlich die $\delta(\text{PC}_3)$ -Schwingungen, die immer zwischen 500 und 550 cm^{-1} liegen, Information über die Anordnung der Phosphanliganden^{51,52}. Während davon drei Banden immer intensiv auftreten, ist die Intensität der vierten Bande charakteristisch für die trans- oder cis-Anordnung der beiden Triphenylphosphanliganden: große Intensität zeigt die cis-Struktur, geringe jedoch - wie in unseren Komplexen - zeigt die trans-Struktur. Neu in den Komplexen tritt die Ketobande bei etwa 1710 cm^{-1} hinzu, die gegenüber den freien Ketonen nur wenig verändert ist.

Tab. 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 1-13 (fest in KBr)

Verb.	ν (C-H)	ν (C≡NR)	ν (C=O)	ν (BF_4)	sonstige
<u>1</u> a)	2965s, 2940s, 2882s				ν (CN) = 2124vs, ν (Pt-P) = 418m
<u>2</u>	2870-2980mbr	2228s	1714s	1048sbr	
<u>3a</u> b)		2255vs	1710vs	1053vsbr	
<u>3b</u>	2873-2963mbr	2238m	1711m	1055sbr	ν (CN) = 2118wsh
<u>4a</u>	2875m, 2930m 2970m	2232vs	1712vs	1081sbr	
<u>4b</u>	2965m, 2930m 2876m	2230s	1718s	1070sbr	ν (CN) = 2142w, 2125w
<u>5</u>	2970s, 2938s 2880msh	2223vs/ 2237vs ^{c)}	1710vs	1050vsbr	
<u>6</u>	2955s, 2928s 2875m	2210s	1708s	1050sbr	ν (CN) = 2122w
<u>7</u>	3065m, 3040w				ν (CN) = 2129s, ν (Pt-P) = 420w
<u>8</u>	3055m, 3020w 2950w, 2920w	2275s, ^{d)} 2250s/ 2272s ^{c)}		1050vsbr	
<u>9</u>	3045w, 2990w 2910w, 2840w	2230s, 2250sh	1717s	1052vsbr	
<u>10</u>	3045m, 2970m 2930m, 2870w	2237s	1713s	1053vsbr	ν (CN) = 2140vw
<u>11</u>	3050mbr, 2975m, 2910mbr	2228ssh/ 2247s ^{c)}	1714s	1055vsbr	
<u>12</u>	3055msh, 3000w 2982m, 2915wbr	2235s,	1717s	1052vsbr	ν (CN) = 2142w
<u>13</u>	3050m, 2955s 2910msh, 2860m	2225s	1708s	1050vsbr	ν (CN) = 2143m

a) Lit. 53

b) in Nujol

c) in CHCl_3

d) Lit. 41

2.1.2. Kernresonanzspektroskopische Daten von 1 - 13 (Tab.3-5)

Die ^1H -NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) der Verbindungen können teilweise mit Daten aus der Literatur verglichen und zugeordnet werden ^{42,43}). So erscheinen die Protonen an dem zur CN-Gruppe α -ständigen Kohlenstoffatom neben den anderen Wasserstoffatomen des γ -Oxoisocyanidliganden in jedem Fall am stärksten nach tiefem Feld verschoben; man stellt δ -Werte von ca. 4,2-4,6 ppm bei den $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt-}$, Werte bei etwa 3,3-3,5 ppm bei den entsprechenden $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt-}$ Komplexen fest. Daß die chemischen Verschiebungen bei den $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt-}$ Komplexen durchwegs bei höherem Feld liegen als die der analogen $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt-}$ Komplexe, könnte durch eine bessere Verteilung der positiven Ladung durch die Phenylringe der $\text{Ph}_3\text{P-}$ Gruppe erklärt werden.

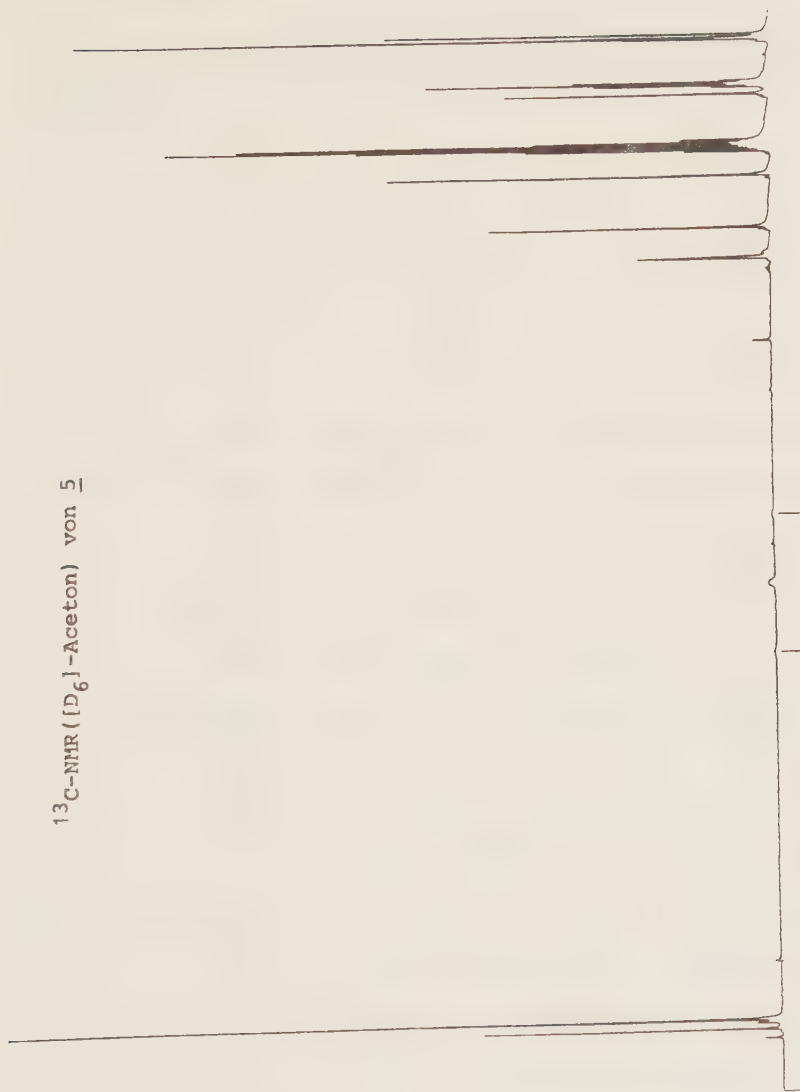
Durch Addition des prochiralen Michaelsystems $\text{H}_3\text{C-CH=CH-CO-CH}_2\text{CH}_3$ an 1 werden die beiden zur Cyanogruppe β -ständigen Protonen diastereotop und stellen zusammen mit dem α -ständigen H-Atom ein ABM-Spinsystem dar. Neben den vicinalen Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{M}) = 8,2 \text{ Hz}$ und $^3\text{J}(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{M}) = 4,2 \text{ Hz}$ kann der hohe Wert für die geminale Kopplung $^2\text{J}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 18,3 \text{ Hz}$ durch die Anwesenheit einer benachbarten π -Bindung (Carbonylgruppe) gut erklärt werden ⁵⁴). Nicht zu beobachten sind $\text{J}(^{195}\text{Pt-}^1\text{H})$ - (Methylen oder Methin)-Kopplungen der α -ständigen Protonen ^{41,55}). Die Feinaufspaltung des Triplets dürfte wohl von einer long-range-Kopplung mit den P-Atomen herrühren ($^5\text{J}(\text{Pt}) = 2,2 \text{ Hz}$) ⁵⁵).

Die Lage der Resonanz des Isonitrilkohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum ist von Interesse, da eine zufriedenstellende Detektion erst in neuerer Zeit gelungen ist; die Gründe hierfür sind eine lange Relaxationszeit des Cyano-Kohlenstoffatoms

und die Quadrupolrelaxation des benachbarten Stickstoffatoms⁵⁶⁻⁵⁸⁾. Bei einem Pulswinkel von 15° , keinem Puls Delay und einer Akquisitionszeit von 2 sec bereitet das Erkennen dieses Kohlenstoffatoms auch ohne Zusatz eines Relaxationsreagenz keine Probleme. Trotzdem erscheinen die Isonitrilkohlenstoffresonanzen als wenig intensive, breite, wenig aufgelöste Signale - eine ^{14}N - ^{13}C -Kopplung wie in den freien Isonitrilen⁵⁹⁾ (das Isonitril-C-Atom erschiene als Triplett) kann nicht beobachtet werden - , die wir bei etwa 118 ppm feststellen können. Die Resonanz für freie Isonitrile hingegen finden sich bei bedeutend tieferem Feld ca. 152-158 ppm. Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, wie auch in der Literatur berichtet⁵⁷⁻⁶¹⁾, daß eine Erhöhung der $\nu(\text{CNR})$ -Frequenz mit einem Hochfeldshift der CNR -Resonanz einhergeht. Diese hypsochrome Verschiebung der $\nu(\text{CNR})$ -Bande wird durch eine starke σ -Donor Kohlenstoff-Metall-Bindung mit sehr geringem π -Rückbindungsanteil erklärt. So nimmt die Elektronendichte am CNR -Kohlenstoffatom zu, der betrachtete Isonitrilkohlenstoff ist also besser abgeschirmt. Bei ungeladenen Isonitrilkomplexen mit Metallen in niedriger Oxidationsstufe - hier muß ein großer π -Rückbindungsanteil in Rechnung gestellt werden⁴⁸⁾ - liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Der Wert der Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ ist mit 1408 - 1450 Hz merklich geringer als bei Platinisocyanid-Komplexen der Form $\text{trans}[\text{PtX}(\text{CNR})(\text{PEt}_3)_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit ca. 1750 Hz⁵⁷⁾. Dabei erhöhen Liganden mit schwachem trans-Einfluß die Kopplungskonstante, Liganden mit starkem trans-Einfluß hingegen erniedrigen diese (siehe Tab.2). Die weiteren Signale

^{13}C -NMR (D_6]-Aceton) von 5



$\delta(\text{CNR}) = 118,5 \text{ ppm}; {}^1J({}^{195}\text{Pt}-{}^{13}\text{C}) = 1408 \text{ Hz}$

Tab. 2. Vergleichende $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten und IR-Daten für das Isocyanidkohlenstoffatom und für die ν (CNR)-Schwingung

Verbindung	$\delta(\underline{\text{CN}})$ (ppm)	ν (CNR) (cm^{-1})	Lit.Ref.
$\text{H}_3\text{C-N}\equiv\text{Cl}$	158,2	2164,8	59
$[\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{CNEt})]^+$	147,2	2225/2193	61
$\text{tr}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNMe})(\text{Cl})^+$	111,1 [1720] ^{c)}	2235	57
$\text{tr}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNMe})_2^{2+}$	117,5 [1480] ^{c)}	2275	a)
$\text{tr}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNBF}_3)_2$	120,7 [1230] ^{c)}	2242	a)
$[\text{Fe}(\text{CN-}\gamma\text{-oxo})_6]^{2+}$ ^{b)}	143,4	2215	42
$\text{tr}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN-}\gamma\text{-oxo})^{2+}$ ^{b)}	118,5 [1408] ^{c)}	2237	a)
$\text{tr}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN-}\gamma\text{-oxo})^{2+}$ ^{b)}	117,7 [1450] ^{c)}	2235	a)
$\text{H}_{11}\text{C}_6\text{-N}\equiv\text{Cl}$	156	2140	59
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$	165,2	2160	56

a) diese Arbeit

b) γ -Oxoisocyanid-Ligand

c) [$^1J(\text{Pt-C})$ Hz]

können eindeutig zugeordnet werden; deutlich verbreitet ist das Signal des Methinkohlenstoffatoms aufgrund seiner Nachbarschaft zum Stickstoffatom, ohne jedoch eine $^1J(^{14}\text{N}-^{13}\text{C})$ -Kopplung erkennen zu lassen.

Daß eine langsame retro-Michaelreaktion von 11 in Lösung stattfindet, kann klar mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums in $[\text{D}_6]$ -DMSO nachgewiesen werden. Neben den Signalen, die 11 zuzuordnen sind, zeigen die Peaks bei $\delta = 20,0/26,9/31,3/124,2/153,7/197,8$ ppm die Anwesenheit von freiem Mesityloxid an.

Interessant erscheint auch, daß in 5 nur ein Diastereomeres im Spektrum sichtbar wird. Der Grund hierfür ist wohl weniger eine sehr hohe Diastereoselektivität (vollkommen auszuschließen ist eine solche jedoch nicht) als die räumlich zu große Entfernung der beiden Zentren im Komplex, die eine Unterscheidung des Diastereomerenpaares unmöglich macht.

Bei Metallphosphan-Komplexen kann die ^{31}P -NMR-Spektroskopie als weitere wichtige und aussagekräftige Methode zu Strukturbeweisen zu Rate gezogen werden. So kann in einfacher Weise die Einheitlichkeit des jeweiligen Produktes nachgewiesen werden; in unseren trans-Platin-Phosphan-Komplexen sind die beiden Phosphoratome chemisch äquivalent, zeigen demnach ein Singulett und entsprechend der natürlichen Häufigkeit von ^{195}Pt (33%) ein Dublett. Die Größe der Kopplungskonstanten $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ ist abhängig von dem sich in trans-Stellung zur Pt-P-Bindung befindliche Liganden^{62,63}. Daten für Platinphosphan-Isonitril-Komplexe sind unseres Wissens in der Literatur noch nicht bekannt.

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten von 2-13 (90 MHz; mit TMS als int. Standard)

Verb.		δ (^1H) ppm		$ ^3\text{J}(\text{H-H}) $ Hz	Lösungs- mittel
<u>2</u>	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ -	4,13 - 4,31	t 2H ^{a)}	7,6	[D ₆]-DMSO
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -	3,10 - 3,17	t 2H	7,6	
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_3}$	2,18	s 3H		
	P $\underline{\text{CH}_2}$	1,84 - 2,57	m 2H	b)	
	P $\underline{\text{CH}_3}$	0,82 - 1,38	dt 3H		
<u>3a</u>	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ -	4,26	t 2H	5,9	[D ₆]-DMSO
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -	3,09	t 2H	5,8	
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	2,52	q 2H	7,3	
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	0,95	t 3H	7,2	
	P $\underline{\text{CH}_2}$	2,28	mc 2H	b)	
	P $\underline{\text{CH}_3}$	1,10	dt 3H	7,8/17,0 ^{c)}	
<u>4a</u>	-C(CH ₃) ₂	1,59	s 6H		[D ₆]-DMSO ^{d)}
	CN-C- $\underline{\text{CH}_2}$	3,19	s 2H		
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_3}$	2,13	s 3H		
	P $\underline{\text{CH}_2}$	2,30	mc 2H	b)	
	P $\underline{\text{CH}_3}$	1,11	dt 3H	7,5/14,0 ^{c)}	
<u>5</u>	CN- $\underline{\text{CH}}$	4,66	mbr 1H	b)	[D ₆]-Aceton ^{d)} / CDCl ₃
	CN- $\underline{\text{CH}}$ - $\underline{\text{CH}}_A$	3,67	dd 1H	8,2/18,3 ^{e)}	
	CN- $\underline{\text{CH}}$ - $\underline{\text{CH}}_B$	3,06	dd 1H	4,2/18,2	
	CN- $\underline{\text{CH}}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	1,56	d 3H	6,6	
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	2,46	q 2H	7,3	
	-C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	0,96	t 3H	7,3	
	P $\underline{\text{CH}_2}$	2,35	mc 2H	b)	
	P $\underline{\text{CH}_3}$	1,04	dt 3H	7,6/14,3 ^{c)}	
<u>9</u>	Ph	7,69	sbr 15H		[D ₆]-DMSO ^{d)}
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ -	3,26	t 2H	6,3	
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -	2,08	t 2H	6,3	
	C(O)- $\underline{\text{CH}_3}$	1,81	s 3H		
<u>10</u>	Ph	7,71	sbr 15H		[D ₆]-DMSO ^{d)}
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ -	3,28	t 2H	5,9	
	CN- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -	2,22 - 1,97	m 4H	b)	
	C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$				
	C(O)- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$	0,74	t 3H	7,5	

a) 60 MHz b) schlechte Auflösung c) $|^3\text{J}(\text{PH})|$ d) int. Standard

e) $|^2\text{J}(\text{H-H})|$

Fortsetzung Tab. 3.

Verb.		$\delta (^1\text{H})$	ppm	$ ^3\text{J}(\text{H-H}) $	Hz	Lösungs- mittel
<u>11a</u>	Ph	7,63	sbr 15H			CDCl_3 d)
	CN-CH	3,48	mbr 1H			
	CN-CH-CH ₂	2,1	m 4H	b)		
	C(O)-CH ₂ -CH ₃					
	C(O)-CH ₂ -CH ₃	0,83	t 3H	7,3		
	CH-CH-CH ₃	0,55	d 3H	6,6		
<u>12</u>	Ph	7,40	mc 15H			CDCl_3
	C(CH ₃) ₂	0,70	s 6H			
	CN-C-CH ₂	2,17	s 2H			
	C(O)-CH ₃	1,90	s 3H			
<u>13</u>	Ph	7,61	mc 30H			CDCl_3
	C(CH ₃) ₂ (A/B)	0,65	s 3H			
		0,72	s 3H			
	CH(CH ₃)	0,93	mc 3H			
	Ring-H	2,84 - 1,20	m 8H			

b) schlechte Auflösung

d) int. Standard

Tab. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (31 MHz; δ -Werte mit 75% H_3PO_4 als ext. Standard)

Verb.	$\delta (^{31}\text{P})$ ppm	$ ^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) $ Hz	$\Delta \text{J}^{\text{c)}$ Hz	Lösungsmittel
<u>1</u> a)	13,6	2157		CH_2Cl_2
<u>2</u>	20,3	1787	370	DMF
<u>3a</u>	18,2	1790	367	CH_2Cl_2
<u>4a</u>	17,0	1800	357	CH_2Cl_2
<u>4b</u>	16,4	1948	209	CH_2Cl_2
<u>5</u> d)	17,4	1797	360	$[\text{D}_6]$ -Aceton
<u>6</u> d)	16,7	1816	341	CH_2Cl_2
<u>7</u>	14,6	2364		CHCl_3
<u>8</u>	11,9	1967	397	CH_3CN
<u>9</u>	11,5	2027	337	DMSO
<u>10</u>	11,5	1953	411	DMSO
<u>11a</u>	11,0	1973	391	CHCl_3
<u>12a</u> b)d)	12,2	2034	330	$[\text{D}_6]$ -DMSO
<u>12b</u> b)	13,2	2207	157	$[\text{D}_6]$ -DMSO
<u>13</u>	13,5	2180	184	CH_2Cl_2

a) Lit. 64 b) 81 MHz

c) $\Delta \text{J} = \text{J}(\text{Isonitrilkomplex}) - \text{J}(\text{Cyanokomplex})$

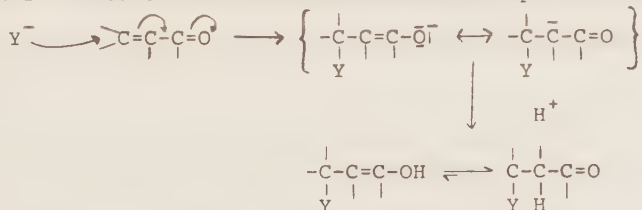
Tab. 4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50,3 MHz; δ -Werte bezogen auf
das Lösungsmittel als internem Standard)

Verbindung	δ (^{13}C) ppm	$ ^n\text{J} $ Hz	Lösungsmittel
<u>5</u>	C $\equiv$ NR	118,5	[D ₆]-Aceton
	C=O	208,3	
	CH	52,6	
	CH ₂	46,4	
	CH(CH ₃)	19,5	
	C(O)CH ₂	35,8	
	C(O)CH ₂ CH ₃	7,6	
	PCH ₂	17,4	
	PCH ₃	8,4	
<u>11a</u>	Ph	134,2/133,2/130,0/ 126,1	CDCl ₃
	C $\equiv$ NR	117,7	
	C=O	205,8	
	CH	50,4	
	CH ₂	45,2	
	CH(CH ₃)	18,6	
	C(O)CH ₂	35,2	
	C(O)CH ₂ CH ₃	7,0	
<u>12</u>	Ph	134,0/132,5/129,4/ 127,7	[D ₆]-DMSO
	C $\equiv$ NR	118,6	
	C=O	203,5	
	CN-C	59,3	
	CH ₂	49,7	
	C(CH ₃) ₂	25,7	
	C(O)CH ₃	30,2	
<u>1</u>	C $\equiv$ N	125,0	CDCl ₃
	PCH ₂	16,7	
	PCH ₃	7,9	

Vergleicht man die Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten der Cyanokomplexe 1 (2157 Hz) und 7 (2364 Hz) mit den Werten der Isonitrilkomplexe, so fällt eine ausgeprägte Abnahme von $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ ($\Delta J = 360-410 \text{ Hz}^*$) auf. Diese Feststellung ist auf die zunehmende positive Ladung des Platinkomplexes zurückzuführen, zumal auch elektronegative funktionelle Gruppen allgemein den Wert von $^1J(\text{A-B})^{**}$ erniedrigen ⁶⁵⁾. Eine Bestätigung erfährt diese Vermutung, wenn wir die Werte für die Mono-Isonitrilkomplexe 4b, 12b und 13 betrachten; ΔJ beträgt in diesen Fällen nur 170 - 200 Hz. Zusammenfassend kann man sagen, daß mit steigender Ladung der Komplexe eine Abnahme der $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ Kopplungskonstante einhergeht.

2.1.3. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Auf den ersten Blick sieht die Addition des Stickstoffatoms der Cyanogruppe an die 4-Position der α,β -ungesättigten Ketone einer klassischen Michael-Addition ähnlich. Nach diesem Reaktionstyp greift in einem ersten Schritt das Nucleophil die aktivierte Doppelbindung an und in einem zweiten Schritt wird das entstandene Enolat anion protoniert ⁶⁶⁾.

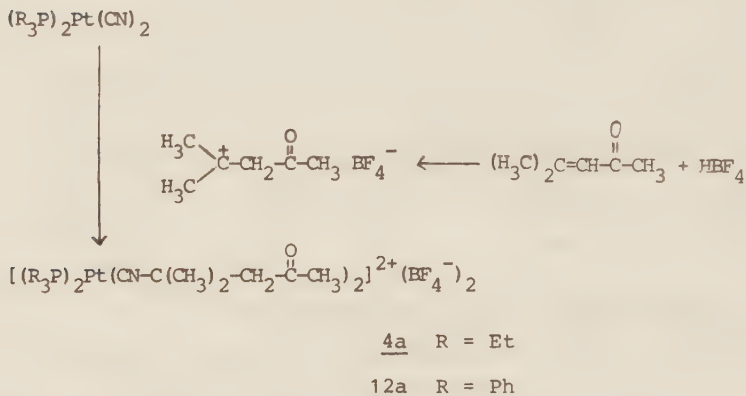


In unserem Fall ist die Nucleophilie der Cyanokomplexe sehr

* $\Delta J = ^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) (\text{Isonitril}) - ^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) (\text{Cyanokomplex})$

** A,B: NMR-aktiver Kern

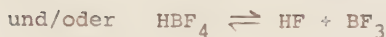
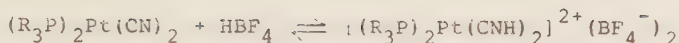
viel geringer als jene von Malonester-, Cyanoacetat-, Acetessigester- oder β -Ketoesteranionen und sie genügt nicht, daß der Cyano-Stickstoff an der Doppelbindung anzugreifen bereit ist. Durch Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ entsteht das Carbenium-Ion, an das sich das wenig nucleophile N-Atom addiert (Markownikoff-Addition)



Nach dem gleichen Mechanismus, d.h. durch nucleophilen Angriff eines tertiären Carbenium-Ions an das N-Atom eines Cyanoliganden, erfolgt die Bildung von Isocyaniden aus Olefinen und Blausäure in Anwesenheit von Kupfer (I) ²⁵⁾.

Ähnlich wird auch die Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Michaelssysteme ablaufen ⁶⁷⁾.

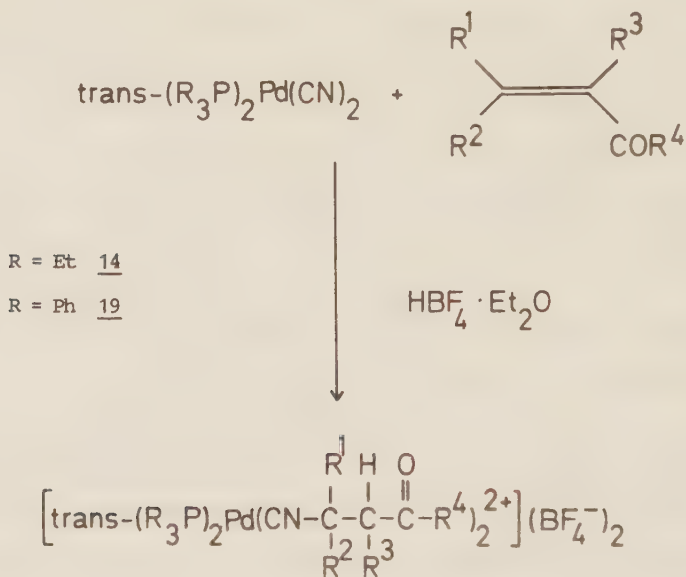
Neben diesem Weg müssen aber auch weitere Gleichgewichte, die zu Nebenprodukten führen, betrachtet werden. Da man $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Überschuß einsetzt, wird natürlich neben dem Keton auch die Stickstoff-Funktion protoniert oder es entsteht ein BF_3 -Addukt (siehe Kapitel 3):



Diese Komplexe jedoch sind nicht mehr zum nucleophilen Angriff befähigt. Auf der anderen Seite ist der Einfluß der Säure auf die Michaelsysteme zu diskutieren: neben der bereits erwähnten Protonierung und der Bildung eines Carbeniumions erfolgt eine säurekatalysierte Enolisierung des Ketons und eine nachfolgende 1,2-Addition (Aldoladdition) oder eine 1,4-Addition der α,β -ungesättigten Systeme untereinander; je kinetisch stabiler ein intermediär entstehendes BF_3 -Addukt ist, um so mehr wird diese Reaktion der Ketone begünstigt. Welches Produkt - der alkylierte Cyanokomplex oder ein Additionsprodukt der Ketone untereinander - nun gebildet wird, hängt also einmal von der Zerfallsgeschwindigkeit des BF_3 -Addukts und der daraus resultierenden Konzentration an freiem Cyanokomplex, andererseits aber auch von der Geschwindigkeit der Reaktion der Ketone untereinander ab. Am günstigsten für die Darstellung von γ -Oxoisocyanid-Komplexen liegen die Verhältnisse bei der Reaktion mit Mesityloxid, während Michaelsysteme, wie Buten-2-on oder Penten-3-on, die keine tertiären Carbenium-Ionen ausbilden können, die Aldol-Reaktionen bevorzugen. Die Darstellung der Komplexe mit diesen Ketonen ist nach den experimentellen Befunden erschwert.

2.2. Umsetzung von $\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) mit
 α, β -ungesättigten Ketonen

Der bisher einzige Palladium-Isonitrilkomplex der Struktur $\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CNR}')^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Et}$) wurde analog zur Darstellung von 8^{41,68)} synthetisiert. Mit α, β -ungesättigten Ketonen und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden auch hier γ -Oxoisonitrilkomplexe erhalten:



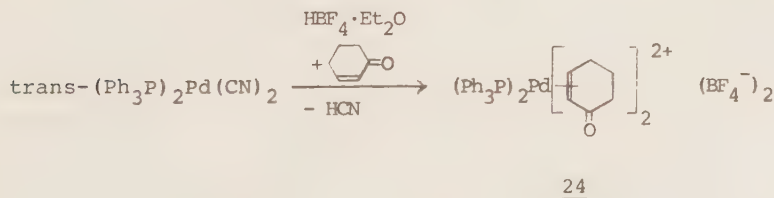
$\text{R} = \text{Et}$: 15 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{Me}$
16 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{Et}$
17 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Me}$; $\text{R}^3=\text{H}$
18 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$; $\text{R}^3, \text{R}^4=$



$\text{R} = \text{Ph}$: 20 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{Me}$
21 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{Et}$
22 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Me}$; $\text{R}^3=\text{H}$
23 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$; $\text{R}^3, \text{R}^4=$



Während bei der Synthese der Platinkomplexe die Reihenfolge der Zugabe von Michaelssystem und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ unbedeutend ist, muß bei den entsprechenden Palladiumverbindungen beachtet werden, daß zur Lösung oder Suspension des Cyanokomplexes zunächst die Ketonkomponente und dann erst $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gegeben wird. Im Gegensatz zu den Platinkomplexen, die mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Lösung stabile Addukte bilden (siehe Kapitel 3), wird bei den Palladiumcyanokomplexen eine Zersetzung innerhalb weniger Minuten nachgewiesen; hierbei entweicht HCN , und ein Gemisch aus mehreren, nicht weiter untersuchten Produkten entsteht. Diese Beobachtung ist nicht ungewöhnlich, da die kinetische Stabilität von Isoblausäurekomplexen $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNH})_2]^{2+}$ stark in der Reihenfolge $\text{Pt}^{\text{II}} \quad \text{Pd}^{\text{II}} \quad \text{Ni}^{\text{II}}$ abnimmt. Somit ist bei der Darstellung der Isocyanidkomplexe von Palladium immer mit einer unerwünschten Blausäureabspaltung zu rechnen. Beim Versuch zur Umsetzung mit Cyclohexen-3-on wurde eine quantitative Abspaltung von HCN beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 6) zeigt nur ein Signal und das IR-Spektrum weist intensive $\nu(\text{CH})$ -, $\nu(\text{C=O})$ - und $\nu(\text{BF}_4)$ -Banden auf (Tab. 5), jedoch werden keine Cyano- oder Isonitrilfunktionen festgestellt; deshalb vermuten wir folgenden Palladiumkomplex 24:



Auch wenn die C,H und N-Elementaranalyse diesem Strukturvorschlag in etwa entspricht, wollen wir 24 nur als Vermutung aufrecht erhalten. Daß auch die γ -Oxoisonitrilkomplexe im festen Zustand bei weitem nicht die Stabilität der Platinverbindungen aufweisen, wird durch eine massiv erhöhte Tendenz zur retro-Michaeladdition offenkundig; die hierbei entstehende HBF_4 setzt anschließend HCN aus dem sich zurückbildenden Cyanopalladium-Komplex frei. Auch in Lösung (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO , EtOH) tritt eine Zerstörung einiger Isonitrilkomplexe (17, 18, 20, 22) bereits nach wenigen Minuten ein.

2.2.1. IR-Spektren (Tab. 5)

Die IR-Spektren der Palladium-Komplexe sind denen der Platinverbindungen vollkommen identisch; daher kann zur Diskussion auf Kapitel 2.1.1. verwiesen werden.

2.2.2. Kernresonanz-Daten von 14-24 (Tab. 6)

Die Frequenzen der chemischen Verschiebungen und die Werte für $^3\text{J}(\text{HH})$ in den ^1H -NMR-Spektren der Palladium- und analogen Platinkomplexen werden durch das unterschiedliche Metallatom kaum beeinflusst. In allen Fällen finden sich die δ -Werte für die $(\text{PEt}_3)_2\text{M}$ -Komplexe bei tieferem Feld als die der $(\text{PPh}_3)_2\text{M}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Von einigen Proben konnten keine aussagekräftigen ^1H -NMR- (und ^{31}P -NMR) Daten erhalten werden, da eine rasche Zersetzung in Lösung eintritt. Für 17, 18, 20 und 22 werden nur wenig informative "Signalgebirge" beobachtet. Auch die ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen diese Zersetzung durch ein Auftreten einer Fülle von Resonanzen statt eines einzigen Signals. Naturgemäß fallen bei den Pd-Komplexen die Satelliten

Tab. 6a. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 14-24 (fest in KBr)

Verb.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{BF}_4)$	Sonstige
<u>14</u> a)	2865m/2920s 2955s				$\nu(\text{CN})=2105\text{s}$ $\nu(\text{Pd-P})=426\text{w}$
<u>15</u>	2870m/2930m 2963m	2230s	1713s	1055br,vs	
<u>16</u>	2870m/2928s 2962s	2223s	1709s	1050br,vs	
<u>17</u>	2870m/2930s 2962s	2277ssh	1711s	1053br,vs	$\nu(\text{CN})=2118\text{w}$
<u>18</u>	2878s/2930s 2960s	2208s	1708s	1055br,vs	$\nu(\text{CN})=2122\text{s}$
<u>19</u>	3065m/3043m				$\nu(\text{CN})=2129\text{s}$, $\nu(\text{Pd-P})=418\text{m}$
<u>20</u>	3050m/2990w 2950w/2910m	2245m	1713s	1048br,vs	$\nu(\text{CN})=2183\text{w}$
<u>21</u>	3056m/2975s 2938s/2870w	2238ssh	1712s	1051br,vs	$\nu(\text{CN})=2137\text{vw}$
<u>22</u>	3050m/2990w 2930w/2910m	2225m	1715s	1050br,vs	$\nu(\text{CN})=2180\text{w}$, 2115vw
<u>23</u>	3050msh 2950s, 2910s 2860m	2231s	1708s	1053br,vs	$\nu(\text{CN})=2130\text{w}$
<u>24</u>	3050m/2930s 2860m		1712vs	1051br,vs	

a) Lit. 53.

Tab. 6b. ^1H -NMR-Daten (90 MHz; mit TMS als int. Standard) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (31 MHz; δ -Werte 75% H_3PO_4 als ext. Standard)

Verb.	$\delta (^1\text{H})$ ppm		$ ^3\text{J}(\text{HH}) $ Hz	Lösungsmittel	$\delta (^{31}\text{P})$ ppm	Lösungsmittel
14					22,77	CH_2Cl_2
15	$\text{CN}-\text{CH}_2-$	4,23t	2H	5,9		
	$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	3,09t	2H	5,8	$[\text{D}_6]-\text{DMSO}^{\text{c)}$	29,41
	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	2,16s	3H			CH_2Cl_2
	PCH_2	1,99-2,21m	2H	a)		
	PCH_3	1,12dt	3H	8,0/17,1 ^{b)}		
16	$\text{CN}-\text{CH}_2$	4,27t	2H	5,7	$[\text{D}_6]-\text{DMSO}^{\text{c)}$	29,40
	$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	3,09t	2H	5,7		DMSO
	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2,15m	2H	a)		
	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,96t	3H	7,3		
	PCH_2	2,08-2,23m	2H	a)		
	PCH_3	1,35dt	3H	7,5/17,8 ^{b)}		
17	d)			$\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]-\text{DMSO}$	45,17/28,26/ 26,04	CHCl_3
18	d)			$\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]-\text{DMSO}$	45,57/26,58/ 26,45/24,76/ 23,54	CHCl_3
19					23,50	CH_2Cl_2
20	d)			CDCl_3	22,17	Aceton
21	Ph	7,63mc	15H	CDCl_3	22,01	CDCl_3
	$\text{CN}-\text{CH}_2$	3,20t	2H	7,0		
	$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	2,12mc	4H	7,5		
	$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$					
	$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,84t	3H			
22	d)			CDCl_3	24,19/22,47/ 22,03/21,64/ 21,05/20,50	CH_2Cl_2
24	Ph	7,74sbr		CDCl_3		
		4,50mc			25,66	CH_2Cl_2
		1,20-3,07mc				

a) schlechte Auflösung b) $|^3\text{J}(\text{PH})|$ c) int. Standard

d) zersetzt sich in Lösung

weg und da wir ebenfalls trans-Geometrie vorliegen haben, sollten die Spektren besonders einfach sein. Interessant ist die Feststellung, daß die ^{31}P -Resonanzen vom Platin zum Palladium zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden (Tab. 6a); d.h. mit abnehmenden Radius des Metallatoms tritt ein Tieffeldshift der Signale auf. Diese Beobachtung wurde schon bei anderen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) erörtert, jedoch eine zufriedenstellende Erklärung nicht gefunden^{69,70}. Es wird zwar vermutet, daß von diesem - vom Metallradius abhängigen - Tieffeldshift auf eine wesentlich schwächere Palladium-Phosphor- π -Rückbindung als bei entsprechenden Platinverbindungen zu schließen ist, doch ein sicherer Beweis wird nicht erbracht⁷¹. Gegen diese Überlegung sprechen z.B. die sehr ähnlichen $\nu(\text{M-P})$ -Schwingungen in den Cyanokomplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CN})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) (Tab. 1, 5). Daß jedoch bei der Alkylierung der $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CN})_2$ eine merkliche Verschiebung der ^{31}P -Resonanzen (ca. 7 ppm) nach tieferem Feld auftritt, im Gegensatz zu den $(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}$ -Komplexen, kann sicherlich damit erklärt werden, daß die π -Acceptoreigenschaften vom PEt_3 -Liganden geringer sind als die vom Ph_3P -Liganden; durch das Ansteigen der positiven Ladung bei der Alkylierung wird das P-Atom des erstgenannten Phosphans mehr entschirmt.

2.3. Umsetzung von cis-(phen) $^*\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25) mit α, β -ungesättigten Ketonen

Der neutrale, oktaedrische Komplex Dicyanobis-(1,10-phenanthrolin)eisen(II) wird erstmals von Barbieri⁷² erwähnt. Schilt⁷³ zeigte 25 Jahre später, daß $(\text{bipy})^*\text{Fe}(\text{CN})_2$ und das

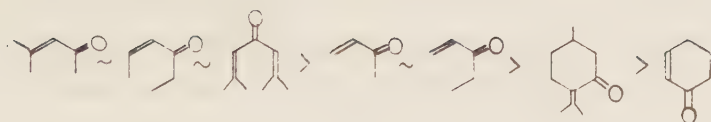
* phen = 1,10-Phenanthrolin
= o-Phenanthrolin

** bipy = 2,2'-bipyridyl

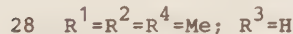
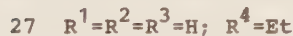
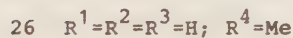
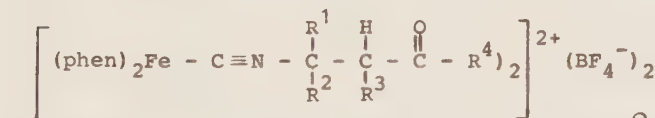
analoge $(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$ zweibasige Eigenschaften aufweist ⁷⁴⁾. Die orangefarbene Verbindung " $(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " wurde aus konz. H_2SO_4 isoliert; in wäßriger Lösung bildet sich der tiefviolette Ausgangskomplex zurück. Das Ergebnis gab Anlaß zu Spekulationen über das mögliche Vorliegen einer Eisenhydridspezies ⁷⁵⁾. Hamer und Orgel ⁷⁶⁾ jedoch konnten beweisen, daß die zweite Möglichkeit, die Protonierung der N-Atome der Cyanogruppe, zutrifft: sie isolierten dazu den Isonitrilkomplex $[(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CNMe})_2]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$, verglichen das UV-Spektrum dieses Komplexes mit dem der protonierten Spezies und sie konnten große Übereinstimmung der beiden Spektren feststellen. Zusätzliche IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen von Wilkinson ⁷⁷⁾ bestätigten den Strukturvorschlag $[(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CNH})_2]^{2+}$. Die Frage nach der Konfiguration der Komplexe konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen ^{76,78)} und durch Mößbauer Spektroskopie ⁷⁹⁾ eindeutig beantwortet werden; es liegt in allen Fällen das cis-Isomere vor.

2.3.1. Darstellung der Komplexe 26-32

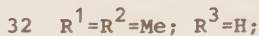
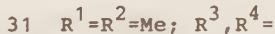
Da bisher nur 1,10-Phenanthrolin-eisen(II)-Komplexe mit einfachen Alkylisonitril-Liganden bekannt sind ⁷⁶⁾, schien wiederum die Umsetzung mit α,β -ungesättigten Ketonen erfolgversprechend: zu der violetten Suspension von 25 in EtOH gibt man $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; nach etwa 30 min entsteht eine intensiv rote klare Lösung. Erst dann darf die Weiterreaktion mit dem jeweiligen Michaelssystem erfolgen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit der verwendeten Ketone wird qualitativ diese Reihenfolge gefunden:



Es lassen sich wieder (analog den Platinkomplexen) zwei gegenläufige Trends ablesen. Zum einen beschleunigt die Bildung von tertiären Carbeniumionen die Reaktionsgeschwindigkeit, zum anderen müssen bei Phoron und (R) (+)-Pulegon sterische Gesichtspunkte in Rechnung gestellt werden, die eine Verlangsamung verursachen.



30



Die Vollständigkeit der Reaktion kann durch Entnahme einer kleinen Substanzprobe rasch überprüft werden: färbt sich das anfangs goldgelbe Produkt nach einiger Zeit an der Luft rot bis violett, so ist dies ein Zeichen dafür, daß die Cyanogruppen noch teilweise protoniert sind und mit Wasser die Rückreaktion zum freien Cyanokomplex erfolgt ⁷⁴). Mit der Beibehaltung der intensivgelben Färbung jedoch kann auf vollständigen Umsatz geschlossen werden. Wird die Reaktion in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 durchgeführt, so

erhalten wir mit Michaelssystemen, die tertiäre Carbenium-
ionen bilden, zufriedenstellende Ergebnisse. In allen anderen
Fällen erweisen sich die Nebenreaktionen als beherrschend;
unvollständige Alkylierung der Cyanokomplexe und ölige Kon-
sistenz der Produkte sind die unerwünschten Folgen.

2.3.2. IR-Spektren (Tab. 7)

Beachtung kommt wiederum der hypsochromen Verschiebung der
 $\nu(\text{CNR})$ -Schwingungen in der kationischen Komplexen um etwa
 $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ gegenüber 25 zu. Der Vermutung, daß ein Alkyl-
isonitril-Ligand tatsächlich in diesen Komplexen als starker
 π -Acceptorligand ⁷⁶⁾ statt als σ -Donor wie in übrigen kationi-
schen Komplexen ⁴²⁾ fungiert, kann nicht in vollem Maße zuge-
stimmt werden, zumal sich die berichteten Untersuchungen nur
auf UV-Spektren stützen. Eindeutiger liegen jedoch die Verhält-
nisse, wenn sich ein stark elektronenziehender Substituent
am N-Atom des Cyanoliganden befindet, der das σ -Donorvermögen
reduziert, die π -Acceptoreigenschaften des Liganden aber er-
höht ⁸⁰⁾.

Die Aufspaltung der $\nu(\text{CNR})$ -Schwingung von ca. 20 cm^{-1} , sowohl
in Lösung wie auch in KBr, ist ein Beweis für die cis-Struk-
tur ^{77,78)}.

Näher betrachtet werden soll das IR-Spektrum von 32: die Reak-
tion von Phoron $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ mit 25 führt zum
monomeren diskreten Dikation 32. Eine mögliche Bindung eines
Phorondikations intermolekular an zwei Cyanidgruppen und die
Ausbildung von Oligomeren wird im Gegensatz zu den Arbeiten von
Schaal ⁶⁸⁾ hier nicht beobachtet. Vermutlich entsteht zunächst
aus Ladungsgründen ein Phoronmonokation, an welches sich eine
Cyanogruppe schnell addiert; der neue Isonitrilligand besitzt

Tab. 7. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 25-32 (fest in KBr)

Verbindung	ν (C-H)	ν (CNR)	ν (C=O)	ν (BF_4)	sonstige
<u>25</u> a)	3045w				ν (CN) = 2080s/2068s ν (OH) = 3410mbr ν (OH) = 3400mbr
<u>26</u>	3053w, 2987w 2915w	2200s 2180s	1713s	1052sbr	
<u>26a</u>	3050shw, 2930s 2870msh	2197s 2172s	1705vs	1053sbr	ν (OH) = 3420sbr
<u>27</u>	3060w, 2972m 2972m, 2861w	2198s 2172s	1709s	1052sbr	ν (OH) = 3400mbr ν (CN) = 2082vw
<u>28</u>	3060w, 2975m 2928w, 2868w	2182s 2158s	1715s	1050sbr	ν (OH) = 3405mbr
<u>29</u>	3040wsh, 2978m 2955m, 2875w	2192s 2168s	1710s	1052sbr	ν (OH) = 3400mbr
<u>30</u>	3050wbr, 2943m 2865w	2189s 2153s	1711s	1052sbr	ν (OH) = 3409mbr ν (CN) = 2082wsh
<u>31</u>	3060wbr, 2952s 2922s, 2865m	2183s 2163s	1708s	1052sbr	ν (OH) = 3400mbr
<u>32</u>	3061wsh, 2989m 2932m, 2908wsh	2183s 2162s	1714m 1687s	1052sbr	ν (C=C) = 1618s b)

a) Lit. 78

b) konjugiert mit (C=O)-Gruppe

Tab. 8. ^1H -NMR-Daten (90 MHz)

Verb.	δ (^1H) ppm	$ ^3\text{J}(\text{HH}) $ Hz	Lösungsmittel
<u>26</u>	phen ^{a)b)} 7,38-9,45m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	OH 3,37		
	CN-CH ₂ - 3,93t	2H 5,8	
	CN-CH ₂ -CH ₂ 2,77t	2H 5,6	
	-C(O)-CH ₃ 1,82s	3H	
<u>27</u>	phen ^{a)} 7,38-9,46m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	OH 3,32		
	CN-CH ₂ - 3,96t	2H 5,7	
	CN-CH ₂ -CH ₂ 2,75t	2H 5,5	
	C(O)-CH ₂ -CH ₃ 2,12q	2H 7,2	
	C(O)-CH ₂ -CH ₃ 0,69t	3H 7,2	

Fortsetzung von Tab. 8.

Verb.	δ (^1H) ppm	$ ^3\text{J}(\text{HH}) $ Hz	Lösungsmittel
<u>28</u>	phen ^{a)} 7,46-9,36m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	OH 3,40		
	CH ₂ -C(O)- 2,77s	2H	
	C(O)-CH ₃ 1,70s	3H	
	C(CH ₃) ₂ 1,33s	3H	
		1,30s 3H	
<u>29</u>	phen ^{a)} 7,39-9,40m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	OH 3,50		
	CN-CH(CH ₃) 4,38mc	1H	
	CN-CH(CH ₃) 1,29d	3H	6,9
		1,27d	
	CN-CH(CH ₃)-CH ₂ 2,71mc	2H	
	-C(O)-CH ₂ -CH ₃ 2,03mc	2H	
	-C(O)-CH ₂ -CH ₃ 0,64t	3H	7,0
		0,61t	
<u>30</u>	phen ^{a)} 7,44-9,62m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	CN-CH- 4,68mc	1H	
	Ring-H 0,82-2,72m	8H	
<u>31</u>	phen ^{a)} 7,53-9,37m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	C(CH ₃)-CH 2,57m	1H	
	C(O)-CH ₂ 1,72m	2H	
	C(CH ₃) ₂ 1,40		
		1,36 s 6H	
		1,29	
	Ring-H/CH ₃ d)		
<u>32</u>	phen ^{a)} 7,42-9,41m	8H	[D ₆]-DMSO ^{c)}
	C(O)-CH= 5,80s	1H	e)
	CH ₂ -C(O)- 2,69s	2H	
	=C(CH ₃) ₂ 1,80/1,78s	6H	
	CNC(CH ₃) ₂ 1,36/1,30s	6H	

a) phen = 1,10-Phenanthrolin b) Lit. 78 c) int. Standard

d) teilweise verdeckt und/oder schlecht aufgelöst e) $|^4\text{J}(\text{HH})|$ nicht beob.

deshalb noch ein zweites α,β -ungesättigtes System, das aber wahrscheinlich am kationisch geladenen Komplex des-aktiviert wird und sich somit einem weiteren Angriff entzieht. Vergleichen wir das IR-Spektrum vom Mesityloxid, dem das selbe Strukturelement $[-CO-CH=C(CH_3)_2]$ wie 32 zu eigen ist, so stellen wir für beide Verbindungen Banden bei 1687 cm^{-1} und 1618 cm^{-1} fest. Hierbei ist die Absorption bei höheren Wellenzahlen der Ketofunktion zuzuordnen, die andere der C,C-Doppelbindung. Wie bei allen α,β -ungesättigten Ketonen erfährt wegen der Konjugation mit der C=O -Gruppe die C,C-Doppelbindung eine bathochrome Verschiebung.

2.3.3. Kernresonanz-Daten von 25-32 (Tab. 8)

Bei den 1,10-Phenanthrolinisonitril-Komplexen ist das Eisenatom chiral. Dadurch werden die Protonen der diversen Methylengruppen im Komplex diastereotop und müßten bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu finden sein. Sei es die etwas zu geringe Magnetfeldstärke des Gerätes oder sei es, daß die diastereotopen Protonen tatsächlich zufällig chemisch äquivalent sind, jedenfalls können wir aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ nicht erkennen, daß aus einem AA'BB'- ein ABCD- (26), aus einem AA'BB'CC'- ein ABCDEF- (27) oder aus einem A_2 - ein AB-Spinsystem (28/32) entstanden ist. Deutlich unterscheidbar aber werden die beiden diastereotopen geminalen Methylengruppen (am α -ständigen C-Atom zur CN-Gruppe); sie weisen zwei Singuletts bei 1,30 und 1,33 ppm auf. Wenden wir uns an dieser Stelle auch dem $^1\text{H-NMR-}$ und dem $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von 32 zu. Die chemischen Verschiebungen der vier diastereotopen Methylengruppen erscheinen wie erwartet bei unterschiedlichen Resonanzen (1,30/1,36 ppm und 1,78/1,80 ppm). Bei tieferem Feld

vermuten wir die Signale für das Methylengruppen-Paar am olefinischen Kohlenstoffatom; auch die kleinere Aufspaltung der beiden Signale spricht dafür. Neben den signifikanten Schwingungen im IR-Spektrum (siehe Tab. 7) ist der Peak bei 5,80 ppm typisch für das olefinische Strukturelement.

Die Zuordnung der Signale der olefinischen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 9) bereitet gewisse Schwierigkeiten, da sie in den Bereich des 1,10-Phenanthrolin-Liganden fallen; der Isonitril-Kohlenstoff kann nicht detektiert werden.

Tab. 9. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von 32 (δ -Werte in ppm bezogen auf CDCl_3 als int. Standard)

32:	$\text{C}\equiv\text{NR}$	$\text{CN}-\underline{\text{C}}$	$\text{CNC}(\underline{\text{CH}_3})_2$	CH_2	$\text{C}=\text{O}$	CH	$=\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}_3})_2$	$=\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_2$
n.b.		59,0	28,2	51,9	195,3	123,4	155,7	20,2/26,9
1,10-Phenanthrolin								
157,4 / 155,5 / 151,3 / 147,5 / 146,4 / 138,2								
137,9 / 129,8 / 129,6 / 127,5 / 126,7 / 126,0								
$[\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{CH}_2-\text{COCH}_3)_6]^{2+}$								
	$\text{C}\equiv\text{NR}$	$\text{CN}-\underline{\text{C}}$	$\text{CNC}(\underline{\text{CH}_3})_2$	CH_2	$\text{C}=\text{O}$	COCH_3		
	143,4	58,6	28,2	51,6	204,1	30,9		
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$								
		$\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}_3})_2$	$\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_2$	CH	$\text{C}=\text{O}$	COCH_3		
		154,3	20,5/27,5	124,5	197,7	31,4		

Vergleichsdaten vom Komplex mit 4-Isocyan-4-methyl-2-pentanone Liganden⁴²⁾ und vom freien Mesityloxid⁶⁵⁾ lassen die aus Tabelle 9 ersichtlichen chemischen Verschiebungen für 32 verständlich werden.

Durch Addition des chiralen Ausgangskomplexes 25 an das prochirale Michaelssystem 4-Hexen-3-on erhält man ein Diastereomerengemisch 29, ohne jedoch eine signifikante Diastereoselektivität zu beobachten.

Auf eine Diskussion des ^1H -NMR-Spektrums des 1,10-Phenanthrolin-Liganden wird verzichtet, da eine solche bereits ausführlich erarbeitet wurde ⁷⁸⁾.

2.3.4. Röntgenstrukturanalyse von 32:

(Durchgeführt von Dr. U. Nagel und M. Steimann)

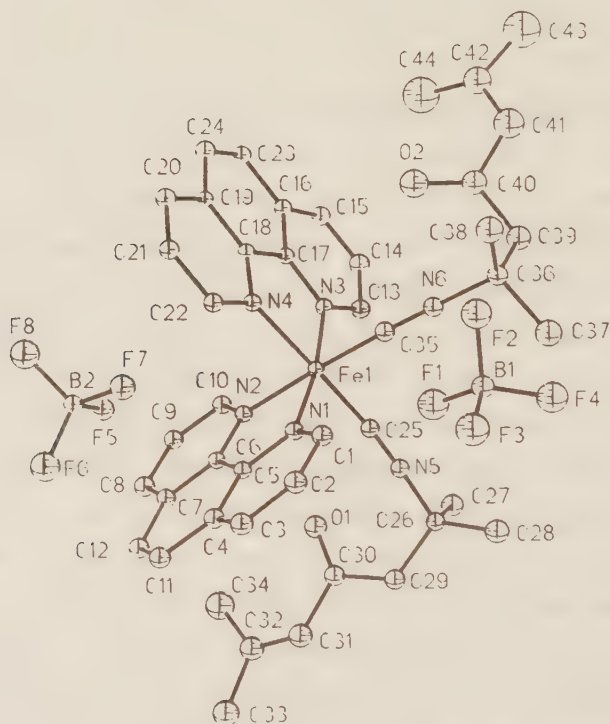
Der Komplex 32 zeigt eine verzerrt oktaedrische Konfiguration, wobei das zentrale Eisenatom an zwei 1,10-Phenanthrolinliganden und zwei Isonitrilliganden in cis-Position koordiniert ist. Die Bindungslängen Fe-C(25) bzw. Fe-C(35) betragen 1,851 Å bzw. 1,824 Å und die der Cyanogruppen C(25)-N(5) und C(35)-N(6) 1,194 Å bzw. 1,204 Å. Vergleichen wir diese Werte mit den entsprechenden Abständen im Komplex $[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{NC}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COCH}_3)_6]^{2+}$ ⁴²⁾, so stellen wir eine Verkürzung der Bindungslänge zwischen Fe-C(35) und gleichzeitig eine Vergrößerung des Abstandes zwischen C(35)-N(6) fest. Dies ließe sich durch einen erhöhten π -Rückbindungsanteil zwischen Ligand und Metall erklären. Der Abstand Fe-C(35) ist sogar vergleichbar mit Werten bei Fe(0)-Isonitril-Komplexen, bei denen die π -Acceptor-Rückbindung besonders ausgeprägt ist ($\text{Fe}(\text{CNT}-\text{Bu})_5$; $d(\text{Fe}-\text{C}) = 1,824 \text{ Å}$) ⁸¹⁾ Der Winkel, den die Atome C(35)-N(6)-C(36) einschließen, weicht mit $173,9^\circ$ zwar etwas stärker vom Idealwinkel 180° ab, jedoch sehr viel geringer als in nullwertigen Isocyanidkomplexen. Wir können also unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen von einer realen Erhöhung des π -Rückbindungsanteils aus-

Tab. 10. Wichtigste Bindungslängen von 32 (Å)

Fe(1)-N(1)	1,986(7)	C(30)-O(1)	1,237(13)
Fe(1)-N(2)	2,020(10)	C(31)-C(32)	1,333(23)
Fe(1)-C(25)	1,851(12)	B - F	1,367(8)
C(25)-N(5)	1,194(16)		

Tab. 11. Wichtigste Bindungswinkel von 32 (°)

N(1)-Fe(1)-N(2)	83.1(3)	C(25)-N(5)-C(26)	174.9(9)
N(1)-Fe(1)-N(3)	171.6(3)	N(5)-C(26)-C(29)	106.8(9)
N(4)-Fe(1)-C(25)	177.1(4)	C(29)-C(30)-O(1)	120.7(14)
C(25)-Fe(1)-C(35)	88.2(6)	F - B - F	109.5(5)
Fe(1)-C(25)-N(5)	174.3(11)		
C(25)-N(5)			



Molekülstruktur von 32; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

gehen. Daß die Abstände C(30)-O(1) mit $1,237 \text{ \AA}$ und C(40)-O(2) mit $1,227 \text{ \AA}$ etwas länger als in⁴²⁾ sind, beruht auf der Konjugation mit den Doppelbindungen C(31)-C(32) bzw. C(41)-C(42), die ihrerseits mit $1,333 \text{ \AA}$ und $1,317 \text{ \AA}$ länger sind, als nicht konjugierte Doppelbindungen; C(30)-C(31) bzw. C(40)-C(41) sind mit $1,466 \text{ \AA}$ / $1,480 \text{ \AA}$ dementsprechend kürzer als Abstände sp^3-sp^3 verknüpfter C-Atome und korrelieren gut mit Literaturwerten⁶⁶⁾.

Die beiden Isonitrilliganden stehen nahezu senkrecht zueinander; der C(35)-Fe-C(25)-Winkel beträgt $88,2^\circ$. Ebenso steht der Isonitrilligand [C(25)-N(5)] fast orthogonal zur Ebene durch die Atome N(2) Fe N(1) und der Isonitrilligand [C(35)-N(6)] orthogonal zur Ebene, die durch N(4) Fe N(3) aufgespannt wird. Der Winkel N(2)-Fe-N(1) bzw. N(3)-Fe-N(4) ($82,1^\circ$) kann aufgrund fehlender Vergleichsstrukturen nur mit Werten eines 1,10-Phenanthrolin-Mangan-Komplexes verglichen werden, der mit $79,4^\circ$ in Anbetracht des unterschiedlichen Zentralatoms einen ähnlichen Wert aufweist⁸²⁾.

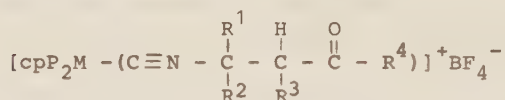
2.4. Umsetzungen von $(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)_2(CN)$ (33), $(\eta^5-C_5H_5)Fe(diphos)(CN)$ (35) und $(\eta^5-C_5H_5)Fe(PPh_3)(CO)(CN)$ mit α,β -ungesättigten Ketonen

Die N-Alkylierung der Cyanokomplexe 33, 35 und $cpFe(PPh_3)(CO)(CN)$ erfolgt sehr leicht durch die bekannte Umsetzung mit Trialkyloxonium-Tetrafluoroboraten⁸³⁻⁸⁵⁾. Davies⁸⁵⁾ fand, daß die Nucleophilie des Cyano-Stickstoffatoms in 33 und 35 besonders hoch anzusetzen ist und deshalb nicht nur mit starken Elektrophilen wie $R_3O^+BF_4^-$ eine Alkylierung zum Isonitrilkomplex erzielt werden kann, sondern auch mit "milden" Elektrophilen wie

z.B. Methyljodid, Ethyljodid, Allylbromid, Benzylbromid oder auch 2-Iodoethanol. Bei letzterer Reaktion erhält er Rutheniumkomplexe mit β -Hydroxyisonitril-Liganden, die den von Fehhammer⁸⁶⁾ und uns⁸⁷⁾ auf anderem Weg dargestellten Komplexen an die Seite zu stellen sind.

2.4.1. Darstellung der Komplexe 33a-33f und 35a-35e

Die Verbindungen $[\text{cpP}_2\text{M}(\text{L})]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{L} = \gamma$ -Oxoisonitril und $\text{P}_2 = 2\text{PPh}_3$ oder diphos) lassen sich in CH_2Cl_2 aus dem orange-gelb-farbenen Cyanokomplexen 33/35, $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und dem Michaelsystemen bei Raumtemperatur gewinnen:



33 $\text{M} = \text{Ru}; \text{P}_2 = (\text{PPh}_3)_2$

35 $\text{M} = \text{Fe}; \text{P}_2 = \text{diphos}$

33a, 35a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4 = \text{Me}$

35b $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4 = \text{Et}$

33b $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^4 = \text{Et}$

33c, 35c $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H}$

33d, 35d



33e, 35e $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

33f $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4 = \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

34 $\text{cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{BF}_3$

Bei den Rutheniumkomplexen läßt sich der Reaktionsablauf einfach verfolgen: die zunächst intensiv zitronengelbe Lösung von 33 in CH_2Cl_2 hellt sofort nach Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ auf, wobei

wir den Isoblausäurekomplex vermuten. Nach einigen Minuten erfolgt ein Farbwechsel zu einem intensiven Grün, der das Vorliegen des BF_3 -Adduktes 34 anzeigt (Diskussion erfolgt in Kapitel 3). Tropfen wir dann das Michaelssystem hinzu, müssen wir die verschiedenen Gleichgewichte, wie sie in Kapitel 2.1.3. näher erörtert wurden, beachten. Aus Tabelle 12 wird klar, daß mit zunehmender Konzentration von HBF_4 , das zum Teil im Gleichgewicht mit BF_3 und HF liegt, der BF_3 -Komplex 34 als Produkt bevorzugt wird. Dies läßt sich leicht verstehen, da der verhältnismäßig stark nucleophile Cyano-Stickstoff in 33 mit BF_3 sehr stabile Addukte bildet; die Stickstoff-Funktion ist also für den gewünschten Angriff am Carbeniumion ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^+-\text{CHR}^3-\text{COR}^4$) nicht mehr verfügbar. Erst eine starke Reduzierung der Säuremenge führt zu den gewünschten Isonitrilkomplexen 33a-f und 35a-e. Besonders problematisch liegen die Verhältnisse bei Umsetzungen mit Methylvinylketon und Ethylvinylketon, deren primäre Carbeniumionen die koordinierte BF_3 -Gruppe sehr viel langsamer verdrängen als die sekundären bzw. tertiären Analogen; mit Ethylvinylketon wird nur 34 isoliert.

Erfolglos verliefen die Reaktionen mit $\text{cpFe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{CN})$; nach C, H und N-Elementaranalysen und den spektroskopischen Befunden entstehen hier Gemische.

2.4.2. IR-Spektren und Kernresonanz-Daten (Tab. 13 und 14)

Die IR-Spektren der Verbindungen 33a-33f und 35a-35e bestätigen die formulierten Strukturen. Die um ca. $50-90\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den Cyanokomplexen 33 und 35 verschobenen $\nu(\text{CNR})$ -Banden lassen sich mit Werten aus der Literatur vergleichen^{84,85}. Bei der Reaktion von 33 mit Phoron kann-

Tab. 12. Vergleich zwischen Produkt und Molverhältnisse der

Ausgangsstoffe

		Molverhältnisse			Produkt
		Komplex:Säure:Michael-system			
<u>33</u> + HBF ₄ + 4-Hexen-3-on		1	5	5	G
		1	2	6	A
" + 1-Penten-3-on		1	5	5	L
		1	3	8	G
" + 1-Buten-3-on		1	5	5	L
		1	3	8	A
" + Mesityloxid		1	5	5	A
		1	5	5	A
" + 2-Cyclohexen-1-on		1	5	5	A
		1	5	5	A
" + (R) (+)-Pulegon		1	5	5	A
		1	5	5	A
" + Phoron		2	4	1	L
		1	5	10	A

A = Alkylierung

L = BF₃-Addukt

G = Gemisch

te, wie beim 1,10-Phenanthrolin-eisen(II)-Komplex, nur eine einmalige Addition an das ungesättigte System erreicht werden. Deutlich bathochrom verschoben durch Konjugation mit der Doppelbindung ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1611 \text{ cm}^{-1}$) identifizieren wir die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande (1682 cm^{-1}).

In den ¹H-NMR-Spektren werden alle Signale eindeutig zugeordnet. Das Signal für die ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Gruppe liegt bei den Isonitrilkomplexen um 0,35 ppm (0,2 ppm) nach tieferem Feld gegenüber 33 (35) verschoben. In erster Linie kann dies durch den kationischen Charakter der Komplexe erklärt werden. Bei 33f sind die Signale der beiden CH₃-Gruppen am olefinischen C-Atom infolge der Kopplung

Tab. 13. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 33a-33f und 35a-35e (in KBr)

Verb.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{CNR})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{BF}_4)$	sonstige
<u>33</u> a)					$\nu(\text{C}\equiv\text{N})=2070\text{s}$
<u>33a</u>	3048w 2912wbr	2140s	1712s	1052sbr	
<u>33b</u>	3058msh 2973w, 2930w	2123s	1710m	1046sbr	
<u>33c</u>	3055w, 2972w 2911w	2125s	1715m	1049sbr	
<u>33d</u>	3051w, 2943w 2860w	2113s	1710s	1044sbr	
<u>33e</u>	3058w, 2952m 2921w, 2868w	2122s	1707s	1046sbr	
<u>33f</u>	3052msh, 2970w 2828wsh	2121s	1682m	1045sbr	$\nu(\text{C=C})=1611\text{m}$
<u>34</u>	3053wsh			1110/887/746	b)
<u>35</u>	3055w, 2950wbr 2920w, 2845w				$\nu(\text{C}\equiv\text{N})=2065\text{s}$
<u>35a</u>	3050wsh, 2968m 2935m, 2870w	2135s	1710s	1043sbr	
<u>35b</u>	3055wsh, 2968m 2935m, 2885w	2140s 2095ssh	1713s	1052sbr	
<u>35c</u>	3050wsh, 2975w 2915w, 2860wsh	2120s	1713s	1050sbr	
<u>35d</u>	3050w, 2935msh 2857w	2107s	1720s	1050sbr	
<u>35e</u>	3052w, 2950msh 2912m, 2865w	2108s	1710s	1047sbr	

a) Lit. 84

b) enthält auch $\nu(\text{B-N})$

Tab. 14. ^1H -NMR-Daten (90 MHz; mit TMS als int. Standard) und ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (31 MHz, δ -Wert auf 75% H_3PO_4 als ext. Standard bezogen)

Verb.	δ (^1H) ppm	$ ^3\text{J}(\text{HH}) $ Hz	Lösungs- mittel	δ (^{31}P) ppm	Lösungs- mittel
<u>33</u>	cp	4,35s	5H ^{a)}		
<u>33a</u>	Ph	7,07-7,33m	30H		
	cp	4,70s	5H		
	CN-CH ₂	4,01t	2H	5,9	
	CN-CH ₂ -CH ₂	2,82t	2H	5,9	
	C(O)-CH ₃	1,95s	3H		
<u>33b</u>	Ph	7,26-7,33m	30H		
	cp	4,70s	5H		
	CN-CH(CH ₃)	4,39mc	1H		
	CN-CH(CH ₃)	1,26d	3H	6,8	
	CN-CH(CH ₃)-CH ₂	3,00dd	2H	7,3/4,6 17,6 b)	
		2,76dd			
	C(O)-CH ₂	2,42q	2H	7,3	
	C(O)-CH ₂ -CH ₃	0,96t	3H	7,3	
<u>33c</u>	Ph	7,08-7,31m	30H		
	cp	4,70s	5H		
	CH ₂ -C(O)	3,02s	2H		
	C(O)-CH ₃	2,24s	3H		
	C(CH ₃) ₂	1,38s	6H		
<u>33d</u>	Ph	7,06-7,48m	30H		
	cp	4,72s	5H		
	Ring-H	1,73-2,58m	9H		
<u>33e</u>	Ph	7,06-7,46m	30H		
	cp	4,69s	5H		
	Ring-H	0,88-2,82m	11H		
	C(CH ₃)	1,02/1,08s	6H		

a) Lit. 88

b) $|^2\text{J}(\text{HH})|$

c) $|^4\text{J}(\text{HH})|$ schlecht aufgelöst

d) $|^4\text{J}(\text{HH})|$

e) in Lösung zerstört

f) nicht aufgelöst

Fortsetzung Tab. 14.

Verb.	$\delta (^1\text{H})$	ppm	$ ^3\text{J}(\text{HH}) $	Lösungs- mittel	$\delta (^{31}\text{P})$	Lösungs- mittel	
			Hz		ppm		
<u>33f</u>	Ph	7,09-7,47m	30H	CDCl ₃	46,88	CDCl ₃	
	cp	4,69s	5H				
	C(O)-CH=	6,18m	1H				
	CH ₂ -C(O)	2,86s	2H				
	=C(CH ₃) ₂	2,19d	3H				
		1,95d	3H				
	CN(CH ₃) ₂	1,42s	6H	0,5 ^{d)}	0,5		
<u>35</u>	Ph	7,05-7,89m	20H	CDCl ₃	104,0	CH ₂ Cl ₂	
	cp	4,32s	5H				
	(CH ₂ CH ₂)	2,30-2,80m	4H				
<u>35a</u>	e)			CDCl ₃	98,3/98,5/ 99,0/100,2 ^{e)}	CH ₂ Cl ₂	
<u>35b</u>	Ph	7,24-7,54m	20H	CDCl ₃	99,20	CH ₂ Cl ₂	
	cp	4,49s	5H				
	CN-CH ₂	3,34m	2H				
	(CH ₂ CH ₂)	} 2,24-2,62m	6H				
	CN-CH ₂ -CH ₂						
	C(O)-CH ₂	1,93q	2H				
	C(O)-CH ₂ -CH ₃	0,76t					
<u>35c</u>	Ph	7,13-7,76m	20H	CDCl ₃	98,82	CH ₂ Cl ₂	
	cp	4,54s	5H				
	(CH ₂ CH ₂)	2,21-2,68	6H ^{b)}				
	CH ₂ -C(O)	2,21m					
	C(O)-CH ₃	1,87s					3H
	C(CH ₃)	0,82s					6H
<u>35d</u>	Ph	7,20-7,55m	20H	CDCl ₃	98,34	CH ₂ Cl ₂	
	cp	4,53s	5H				
	CN-C(H)	4,01m	1H				
	(CH ₂ CH ₂)	} 1,45-2,93m	10H ^{b)}				
	Ring-H						
<u>35e</u>	Ph	7,20-7,89m	20H		98,99	CH ₂ Cl ₂	
	cp	4,54s	5H				
	(CH ₂ CH ₂)	} 0,80-2,71m	17H				
	Ring-H						
	C(CH ₃) ₂						
			f)				

mit den olefinischen Protonen jeweils in ein Dublett aufgespalten ($|^4J| = 0,5 \text{ Hz}$).

Die ^{31}P -NMR-Spektren sind in allen Fällen sehr einfach; aufgrund der chemischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome erscheint nur ein Signal, das jedoch gegenüber der Phosphorresonanz der Cyanokomplexe 33 (35) bei höherem Feld liegt [3ppm (5-5,5 ppm)]. Der Triphenylphosphan-Ligand erfährt in den kationischen Komplexen einen gewissen Verlust an seinem π -Akzeptorvermögen, mit dem jedoch ein Ansteigen des σ -Donorvermögen einhergeht. Dadurch wird, wie an anderer Stelle diskutiert (siehe S. 15) das betrachtete Phosphoratom besser abgeschirmt. ^{31}P -NMR-Vergleichsdaten finden wir für eine Reihe von bimetallicschen cyanoverbrückten Rutheniumkationen der Struktur $[\text{cpP}_2\text{Ru-C}\equiv\text{N-MP}'_2\text{cp}]^+$ ($M = \text{Fe, Ru}$; $\text{P}_2 = (\text{PPh}_3)_2, \text{diphos}$)⁸⁸⁾. Für $\text{P}_2 = (\text{PPh}_3)_2$ geben die Autoren Werte von $\delta(^{31}\text{P}) = 47,3$ bzw. 47,4 ppm (je nach Wahl von M und P') an. Diese Ergebnisse lassen sich gut unseren Daten an die Seite stellen.

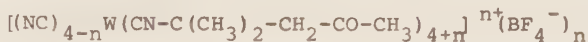
2.5. Versuche zur Darstellung von homoleptischen Octoisonitril-Wolfram(IV)-Komplexen

Bisher sind nur Tetracyanotetrakis (alkylisocyanid)-molybdän(IV) und -wolfram(IV)-Komplexe mit dodekaedrischer Struktur bekannt⁸⁹⁻⁹¹.

Versetzt man eine Suspension von $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$ in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 bei Raumtemperatur mit etwa fünffachem Überschuß von Mesityloxid und dreifachem Überschuß von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, so kann nach etwa 2 d ein farbloser Niederschlag (KBF_4) abgetrennt werden und aus der orangeroten verbleibenden Lösung ein gelber Kristallbrei isoliert werden; Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Ein Lösungs-IR-Spektrum läßt mit nur einer einzigen $\nu(\text{CNR})$ -Schwingung mit starker Intensität bei 2230 cm^{-1} auf einen vollständigen Umsatz zum Octo-isocyano-Komplex hoffen, doch ein IR-Spektrum in KBr zeigt deutlich eine weitere $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2137 cm^{-1} . Obgleich gering an Intensität, können wir die Anwesenheit von freien Cyanogruppen nicht verneinen, zumal auch die C, H und N-Elementaranalyse nicht dem gewünschten Produkt entspricht, sondern

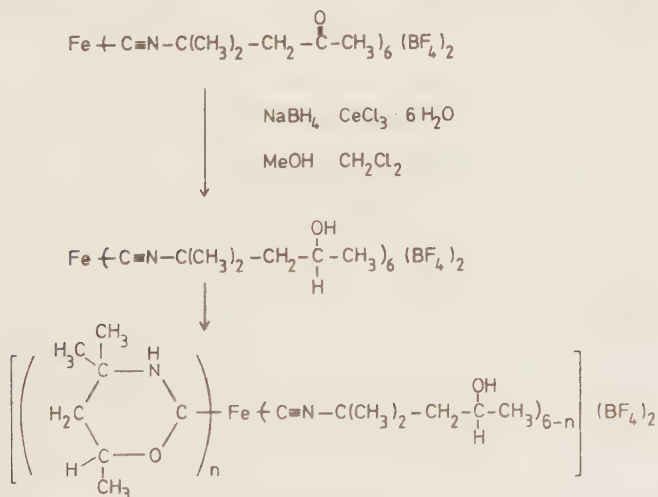
klar einen zu hohen Stickstoffwert angibt. Daß jedoch mehr als nur vier Isonitrilliganden am Wolframatom entstanden sind, kann auch aus den Analysendaten geschlossen werden. Außerdem ist die $\nu(\text{BF}_4^-)$ -Schwingung bei 1054 cm^{-1} ein weiterer Beweis dafür. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt ein Produktgemisch von Komplexen mit verschiedener Anzahl von Isonitrilliganden vor:

Strukturvorschlag für 36



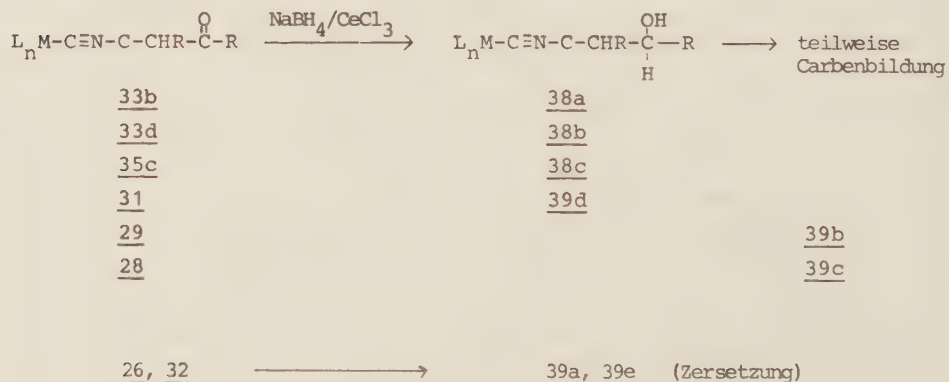
2.6. Reduktion der Carbonylgruppe von γ -Oxoisonitril-Komplexen zur Alkoholfunktion

Die Reduktion der Ketogruppe im Komplex $[\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)]_6^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ gelingt quantitativ in Methanol mit NaBH_4 in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁹²⁾ zu 37. Diese Reaktion läßt sich auf die γ -Oxoisonitril-Komplexe 28, 29, 31, 33b, 33d und 35c anwenden. Eine Zersetzung der Komplexe wird bei dem Versuch einer Reduktion von 26, 32 und 12 beobachtet.



Tab. 15. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 37 - 39e

Verb.	ν (CH)	ν (CNR)	ν (BF_4)	Sonstige
<u>37</u>		2143vs	1056sbr	ν (OH;NH)=3340sbr; ν_{as} (N-C=O)=1525s; ν_{s} (N-C=O)=1259m
<u>38a</u>	3054msh, 2960m, 2928msh, 2870w	2132s	1055sbr	ν (OH)=3400mbr
<u>38b</u>	3052msh, 2930m, 2858w	2135s	1060sbr	ν (OH)=3400mbr
<u>38c</u>	3055wsh, 2970m, 2920w, 2865wsh	2120s	1045sbr	ν (OH)=3390mbr
<u>39a</u>	3040wsh, 2957w, 2920w, 2845w	2155m	1055sbr	ν (OH)=3440sbr
<u>39b</u>	3050wbr, 2962m, 2925m, 2873w	2145s	1050sbr	ν (OH)=3390mbr; ν_{as} (N-C=O)=1524
<u>39c</u>	3035wbr, 2965m, 2922m, 2865w	2140s	1055sbr	ν (OH)=3400mbr; ν_{as} (N-C=O)=1520m
<u>39d</u>	3060wbr, 2920msh, 2865msh	2150s	1055sbr	ν (OH)=3360mbr; ν (C=N)=2090m
<u>39e</u>	3045msh, 2970m, 2920m, 2870wsh	2143s		ν (OH)=3400sbr; ν (C=N)=2088s ν (C=C)=1625m



Wie erwartet, tritt im IR-Spektrum der entstandenen γ -Hydroxy-isonitril-Komplexe die $\nu(\text{OH})$ -Bande bei ca. 3400 cm^{-1} neu auf, während die $\nu(\text{C=O})$ -Bande verschwunden ist. Bei 38a,b,c ist die Lage der $\nu(\text{CNR})$ -Bande kaum verändert, dagegen erkennen wir bei 39b-e einen bathochromen Shift um etwa $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Ausgangskomplexen. Ob nun der (-)I-Effekt der Ketogruppe noch seine Wirkung auf die Isonitrilgruppe in den 1,10-Phenanthrolin-komplexen 28,29,31 ausübt, oder ob der neue Ligand gerade in letzteren Komplexen zu einem stärkeren π -Acceptor wird, kann nicht eindeutig entschieden werden. Gegen letztere Vermutung spricht die interessante Feststellung, daß eine neue Schwingung bei ca. 1520 cm^{-1} in 39b,c auftritt. Diese Bande, die wir auch in 37 finden, ist einer typischen "Carben"-Absorption zuzuordnen⁸⁶⁾. Auch im $^1\text{H-NMR}$ erscheint ein neues, breites Singulett bei $\delta(\text{NH}) = 9,45\text{ ppm}$. Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von 37 werden $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ - und Carben- ^{13}C -Signale sowie ein doppelter Satz für die übrigen C-Atome beobachtet. Alle ^{13}C -Signale von 37 zeigen noch eine kleine Aufspaltung von $0.1\text{--}0.4\text{ ppm}$, was auf Stereoisomere von 37 hinweist (siehe Tab.16). Nach diesen Daten ist eine teilweise Cyclisierung des γ -Hydroxyisocyanids zum Oxazin-2-yliden-Liganden erfolgt; schon früher wurde dies bei Umsetzungen von γ -Hydroxyisocyaniden mit Metallsalzen festgestellt⁸⁶⁾. Daß in den Komplexen 38a-c keine Cyclisierung zu beobachten ist, könnte damit erklärt werden, daß hier ein etwas stärkerer π -Rückbindungsanteil die Elektrophilie des Isocyanidkohlenstoffs so vermindert, daß ein nucleophiler Angriff der Hydroxylgruppe unmöglich wird.

Durch die Reduktion der Ketogruppe in 38a müssen zwei Diastereomere entstehen, wie auch im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ an den zwei Signalen

Tab. 16. ^1H -NMR-Daten (90 MHz, mit TMS als int. Standard) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (31 MHz, δ -Werte auf 75 % H_3PO_4 als ext. Standard bezogen)

Verb.	$\delta (^1\text{H})$	ppm	$ ^3\text{J}(\text{HH}) $ Hz	Lösungs- mittel	$\delta (^{31}\text{P})$ ppm	Lösungs- mittel
<u>37 a)</u>	-NH	8,25-9,34m	1H	CDCl_3		
	-OH	4,14mc	2H			
	Alkyl-H	1,31-1,97m	11H			
<u>38a b)</u>	Ph	7,0 -7,44m	30H	CDCl_3	47,00	CDCl_3
	cp	4,72s/4,75s	5H		47,21	
	CN-CH	4,38m	1H			
	$\underline{\text{HC}}$ -OH	3,60m	1H			
	OH	3,20sbr	1H			
	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$	2,00m	2H	c)		
	$(\text{HO})\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	1,44m	2H			
	$(\text{HO})\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	0,93 0,79	3H	7,3		
	$\text{CH}(\text{CH}_3)$	1,14 1,09				
<u>38b</u>					45,47	CH_2Cl_2
<u>38c</u>	Ph	7,19-7,77m	20H	CDCl_3	100,1	CDCl_3
	cp	4,57s	5H			
	$\underline{\text{HC}}$ (OH)	3,65m	1H			
	-OH	3,02sbr	1H			
	(CH_2CH_2)	2,55-2,70m	4H			
	$\text{-CH}_2\text{C}(\text{OH})$ $\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_3$	1,04d	5H	6,1		
<u>39c</u>	phen	7,39-9,30m	8H	$[\text{D}_6]\text{-DMSO}^{\text{d)}$		
	-NH	9,45sbr	0,7H			
	-OH	4,57sbr	0,3H			
	Alkyl-H	0,49-1,36m	12H			
<u>39d</u>	phen	7,58-9,68m	8H			
	-OH	3,85sbr	1H			
	Ring-H	0,66-1,36m	18H			

a) ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{-Aceton}$, TMS, 50 MHz): δ =234,4/233,6/228,9 (Carben-C), 163,2/156,9 (je zwei Signale, C $\equiv$ N). b) 200 MHz-gerät c) schlecht aufgelöst d) int. Standard

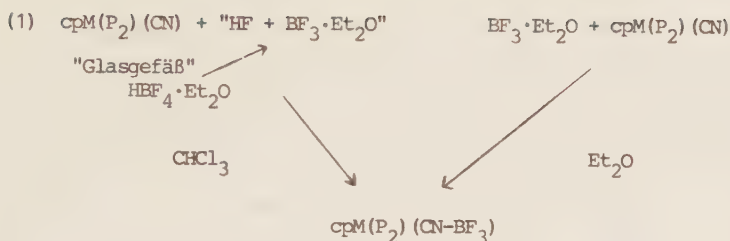
für den (η^5 -C₅H₅)-Liganden zu erkennen ist. Aus der Integration über die Flächen dieser beiden Signale und der je zwei Dubletts und Triplets der beiden Methylgruppenpaare erkennt man, daß die beiden Diastereomeren im unterschiedlichen Verhältnis gebildet werden. Die Diastereoselektivität ist mit $d_e = 22,5 \%$ jedoch nur gering.

Eine partielle Zerstörung bei der Reduktion erleiden die Komplexe 26 und 32, wobei teils die γ -Hydroxyisonitril-Liganden abgespalten werden — der typische Isonitrilgeruch tritt auf —, teils aber sich auch die Michaelsysteme zurückbilden. Im IR-Spektrum wird dies durch das Auftreten der Cyano-Valenzschwingung bei ca. 2090 cm^{-1} bestätigt. Eine quantitative retro-Michaelreaktion erhalten wir bei dem Reduktionsversuch von 12; das isolierte Produkt kann IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ (7) identifiziert werden.

3. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

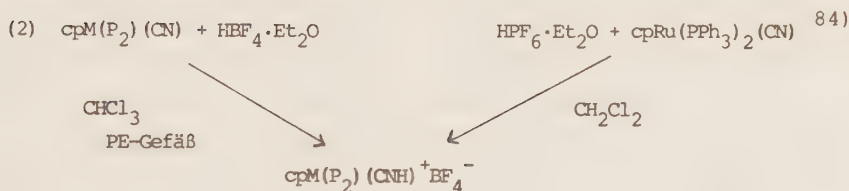
Die Reaktion von neutralen Cyanometallkomplexen wie $\text{cpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{CN}$, $\text{cpFe}(\text{diphos})\text{CN}$, $\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ in wenig polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder auch CHCl_3 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Glasgefäßen führt nicht wie erwartet zu den protonierten Spezies (also zu Isoblausäurekomplexen), sondern zu identischen Produkten wie sie bei Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ entstehen; diese können als Lewis-Säure-Base Addukte zwischen BF_3 und dem nucleophilen Stickstoffatom der Cyanogruppe identifiziert werden. Eine analoge Beobachtung machten Mawby et al.⁹³⁾, die aus $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})$ und wäßriger HBF_4 bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNBF}_3)$ erhielten.

Daß beim Arbeiten in Glasgefäßen mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Bortrifluorid entsteht, kann man sich so plausibel machen: HBF_4 dissoziiert in etherischer Lösung zu einem gewissen Anteil in $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und HF , wobei die Flußsäure durch Reaktion mit Glas dem Gleichgewicht entzogen wird. Das verbleibende BF_3 reagiert nun als Lewis-Säure mit dem Cyanostickstoffatom. Will man dagegen die Isoblausäurekomplexe isolieren, so muß entweder in PE- oder Teflongefäßen gearbeitet werden; statt $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ muß $\text{HPF}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (dieses dissoziiert nicht) verwendet werden⁸⁴⁾ oder es muß bei kurzer Reaktionszeit (~ 30 min) frisches $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eingesetzt werden.



41 $\text{M} = \text{Ru}; \text{P}_2 = (\text{Ph}_3\text{P})_2$

43 $\text{M} = \text{Fe}; \text{P}_2 = \text{diphos}$



40 $\text{M} = \text{Ru}; \text{P}_2 = (\text{Ph}_3\text{P})_2$

42 $\text{M} = \text{Fe}; \text{P}_2 = \text{diphos}$

Ebenso erhielten wir (siehe (1)) $\text{cpFe(PPh}_3\text{)(CO)(CN-BF}_3\text{)}$ 44 und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt(CN-BF}_3\text{)}_2$; 45 $\text{R} = \text{Et}$; 46 $\text{R} = \text{Ph}$.

Während die Addukte 41 und 43 besonders im kristallinen Zustand und auch in aprotischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 erstaunlich Luft- und Hydrolyse-stabil sind, zersetzen sich die entsprechenden Platinkomplexe 45, 46 und auch Komplex 44 sehr rasch an feuchter Luft; unter trockener Stickstoffatmosphäre sind sie natürlich unzersetzt aufzubewahren.

3.1. Literaturübersicht

D.F. Shriver erkannte, daß der koordinierte Cyanoligand die Eigenschaften einer Lewis-Base aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom entfaltet. So konnte eine Reihe von

Lewis-Säure-Basen Addukte $K_4[Fe(CNBF_3)_6]$, $K_2[Ni(CNBF_3)_4]$, $K_4[(MoCNBF_3)_8]$ ⁹⁴⁾, $(phen)_2Fe(CNBX_3)_2$ mit $X = F, Cl, Br, Me, H$ und $cpFe(CO)_2(CNMX_3)$ mit $M = B$; $X = H, F, Cl, Br, Me$ oder $M = Al, Ga$; $X = Cl, Me$ ^{95,96)} aus BX_3 und dem entsprechenden Cyanometallkomplex dargestellt werden. Auch K. Wade erhielt ähnliche Produkte $Fe(CNR)_4(CNBX_3)_2$ ($R = H, Me, Et$; $X = F, Cl$) aus $H_4[Fe(CN)_6]$ oder $trans-Fe(CNR)_4(CN)_2$ und BX_3 ⁹⁷⁾. In neuester Zeit wurden von A.J. Deeming et al. BF_3 -Addukte an Komplexen mit $\mu-\eta^2$ -Cyanoliganden vorgestellt; die Autoren formulieren folgende Strukturen $[Mn_2(H)(CNBF_3)(CO)_5(dppm)_2]$ bzw. $[Mn_2(H)(CNBF_3)(CO)_4(dppm)_2]$ ⁹⁸⁾. Allen diesen BX_3 -Addukten ist eine starke Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit eigen. In eine etwas andere Richtung gehen die Arbeiten von R.J. Haines et al.⁹⁹⁾, die aus $cpRu(CO)_2Cl$ oder $[cpRu(PPh_3)_2(aceton)]^+$ und R_3B-CN^- ($R = H, Ph$) Gemische von dem "Nitrilanalogen" $cpRu(L_2)(N\equiv C-BR_3)$ und den isonitrilanalogen Komplexen $cpRu(L_2)(C\equiv N-BR_3)$ erhalten.

3.2. Spektroskopische Daten von 41, 43 - 46 (Tab.17 und 18)

Betrachten wir die Lage der $\nu(CN)$ -Bande in den BF_3 -Komplexen und vergleichen wir sie mit der $\nu(CN)$ -Schwingung in den entsprechenden freien Cyanokomplexen, so stellen wir in allen Fällen eine Erhöhung der Wellenzahl von $50-110\text{ cm}^{-1}$ fest. Literaturdaten bestätigen diese Beobachtung von hypsochromen Shifts bis etwa 120 cm^{-1} (80,93,94,97), zufriedenstellende Erklärungen hierfür werden nicht gegeben. Verglichen werden die BF_3 -Komplexe mit Verbindungen, in denen die Cyanogruppe als Brückenligand zwischen Übergangsmetallen und Übergangsmetal/Lewis-Säure wirkt; für diese Klasse von Komplexen ist ein

Anstieg der $\nu(\text{CN})$ -Bande typisch ^{93,100,101)}, eine Erklärung jedoch wird nicht gegeben. Es wird nur vage auf eine "eingeschränkte Bewegung" des Cyanoliganden verwiesen ¹⁰⁰⁾. Die einfachste Erklärung des Anstiegs der $\nu(\text{CN})$ -Bande bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Cyanostickstoffs gibt Goubeau ¹⁰²⁾; freie Elektronenpaare wirken demnach bindungslockernd.

Dieser hypsochrome Shift läßt sich nun aber mit Vermutungen ^{80,96,97)}, daß der $(\text{CN}-\text{BF}_3)$ -Ligand die Eigenschaften eines starken π -Acceptors aufweist, nicht vereinbaren. Die Argumentation, die für einen starken π -Acceptor spricht, stützt sich einmal auf die Messung der d-Metall- π^* -Ligand Charge-transfer Banden, die bei der Addition von BF_3 an die Cyano-Gruppe nach höheren Wellenzahlen ansteigen ⁸⁰⁾; zum anderen werden chemische Verschiebungen aus Mössbauerspektren ⁹⁷⁾ und semiempirische Kalkulationen ⁸⁰⁾ herangezogen. Danach vermindern elektronenziehende Substituenten am Cyanostickstoff die σ -Donorstärke, erhöhen andererseits die π -Acidität. Zweifelsohne richtig ist diese Behauptung für Liganden wie $[\text{C}\equiv\text{NH}]$ ^{84,93,103,104)} oder $[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CF}_3]$ ¹⁰⁵⁾, in Bezug auf die Natur der $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{BF}_3$ -Komplexe gilt dies nicht uneingeschränkt. In unseren Untersuchungen sprechen neben den IR-Daten auch ¹³C-NMR- und Röntgenstrukturanalysedaten nicht für eine markante Erhöhung des π -Acceptorvermögens. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 45 zeigt für das Isonitril-Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von $\delta = 120,7$ ppm und liegt demnach im Vergleich zu 5 nur um 2 ppm bei tieferem Feld. Wäre aber ein signifikanter π -Rückbindungsanteil vorhanden, so müßten wir einen sehr viel stärkeren Tieffeldshift erwarten ^{56,57,61)} (vergleichen

Tab. 17. IR-Absorptionen von 40 bis 46 und Vergleichsver-
bindungen (KBr)

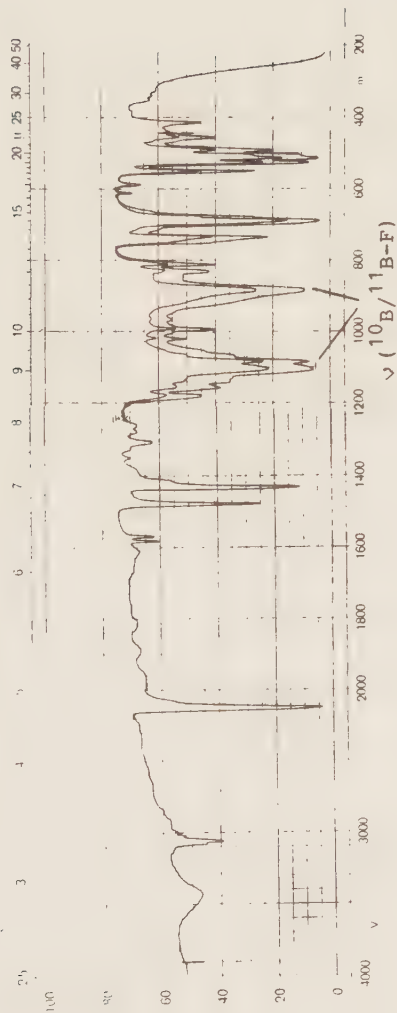
Verb.	ν (C≡N)	ν (CN)	ν ($^{11}\text{B-F}$)	Sonstige
<u>33</u> b)	2070s			
<u>40</u> b)	2028s	-42	1082sbr	
$\text{cpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$ c)	2121-2140s	~ 60	1045sbr	
<u>41</u>	2127s	57	1104s, 1086s, 885s ⁱ⁾	
<u>35</u>	2065s			
<u>42</u>	2005s	-60	1092sbr	
$\text{cpFe}(\text{diphos})(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$ c)	2110-2140s	60	1050sbr	
<u>43</u>	2112	47	1100ssh, 1086s, 897s ⁱ⁾	
$\text{cpFe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{CN})$ d)	2099m			ν (CO) = 1959vs
$\text{cpFe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$	2178s	79	1050vsbr	ν (CO) = 1986vs
<u>44</u>	2167s	68	1112s, 1087s, 884s ⁱ⁾	ν (CO) = 1969vssh
<u>1</u>	2124vs			
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNR})_2^+(\text{BF}_4^-)_2$	~ 2230vs	~ 100	1050vsbr	
<u>45</u>	2210vs/2242m	~ 100	1125ssh, 861s ⁱ⁾	ν (CN) = 2140m f)
<u>7</u>	2129s			
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNR})_2^+(\text{BF}_4^-)_2$ e)	~ 2230s	~ 100	1052vsbr	
<u>46</u>	2218s	90	1140s, 1092s, 861ssh ⁱ⁾	ν (CN) = 2138w f)
$[\text{Mn}_2\text{H}(\text{CNBF}_3)(\text{CO})_5(\text{dppm})_2]$ g) h)	2154m		1142, 1120, 1091	

a) ν (CN) = ν (Isonitrilkomplex) - ν (Cyanokomplex) b) Lit. 84

c) vgl. Tab. 10 d) Lit. 83 e) vgl. Tab. 1 f) Zersetzungsprodukt

g) in Nujol h) Lit. 98 i) zwei ν (B-F) - und eine ν (B-N) -Bande

IR-Spektrum (in KBr) von 41



wir den extremen π -Acceptorliganden CN-CF_3 mit $\text{CN-C}_6\text{H}_{11}$, dann finden wir für den Isonitrilkohlenstoff in $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{CNCF}_3)$ einen δ -Wert von 211,7 ppm, für den $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$ -Komplex 159,5 ppm^{56,104)}. Der (C-N)-Bindungsabstand in 41 beträgt nach der Röntgenstrukturanalyse 1,155 Å und ist damit vergleichbar mit dem Abstand im $\text{H-C}\equiv\text{N}$ (1,16 Å¹⁰⁶⁾. Diese Feststellungen deuten nun aber klar auf einen ausgeprägten Dreifachbindungsanteil zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom und damit auf einen geringen π -Rückbindungsanteil (zwischen dem Metall und der Cyanogruppe hin.

Die Koordination von BF_3 an das Cyano-N-Atom wird zusätzlich durch die drei starken IR-Banden im Bereich von 1140 bis 860 cm^{-1} (Tab.17), die den $^{11}\text{B-F}$ -Schwingungen zugeordnet werden, bewiesen⁹³⁾. Das unkoordinierte BF_4^- wird durch eine einzige, breite Bande bei ca. 1050 cm^{-1} charakterisiert. Durch Erniedrigung der lokalen Symmetrie am Boratom von T_d nach C_{3v} sollten zwei IR-aktive $^{11}\text{B-F}$ -Schwingungen (A_1+E) auftreten (die $^{10}\text{B-F}$ -Banden hingegen können nicht eindeutig festgestellt werden). Möglicherweise ist eine der drei Banden bei 1140-860 cm^{-1} der $\nu(\text{B-N})$ -Schwingungen zuzuordnen. Ein Vergleich mit den über Fluor koordinierten BF_4^- -Komplexen¹⁰⁷⁾ läßt sich hier anbringen.

Auch die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie bietet sich gut an, die Koordination von BF_3 an die Cyanogruppe zu bestätigen. Während das freie BF_4^- bei etwa -0,7 bis -1,0 ppm als scharfes Signal mit einer Halbhöhenbreite von max. 30 Hz erscheint, erfolgt bei der Koordination von BF_3 ein Hochfeldshift nach -3 bis -4,8 ppm verbunden mit einer wesentlichen Verbreiterung der Signale wegen des Quadrupolmoments des benachbarten ^{14}N -Kerns (Halb-

Tab. 18. ^{11}B -NMR-Daten (64,2 MHz, δ -Werte relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (31 MHz, δ -Werte auf 75 % Hz PO_4
als ext. Standard bezogen)

Verb.	$\delta(^{11}\text{B})$ ppm	Lösungs- mittel	$\delta(^{31}\text{P})$ ppm [$^1\text{JPtP}$]	Lösungsmittel
<u>33</u>			49,91	CH_2Cl_2
$\text{cpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$	-0,7	CDCl_3	46,6-47,0	CDCl_3
<u>41</u> a)	-3,8	CDCl_3	48,34	CH_2Cl_2
<u>35</u>			104,0	CH_2Cl_2
$\text{cpFe}(\text{diphos})(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$	-0,8	CDCl_3	98,3-99,2	CH_2Cl_2
<u>43</u>	-4,8	$\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$	100,71	$\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$
$\text{cpFe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{CN})$			72,89	CH_2Cl_2
$\text{cpFe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{CNR})^+\text{BF}_4^-$			67,6	CH_2Cl_2
<u>44</u>	-4,2	CDCl_3	68,61	CDCl_3
<u>1</u> b)			13,61 [2157]	CDCl_3
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNR})_2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	-1,0	CHCl_3	16,4-20,3 [1790-1820]	CH_2Cl_2
<u>45</u> c)	-2,9 (-1,0) ^{d)}	CDCl_3	16,32 [1882]	CDCl_3
<u>7</u>			14,6 [2364]	CH_2Cl_2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNR})_2^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$	-1,1	CHCl_3	11,0-11,9 [1980-2000]	CHCl_2
<u>46</u>			12,95 [2027]	CHCl_3
$[\text{Mn}_2\text{H}(\text{CNBF}_3)(\text{CO})_5(\text{dppm})_2]^{\text{e)}$ -4,7				

a) ^1H -NMR: $\delta(\text{cp}) = 4,50$

$^2\text{J}(\text{PC}) = 13,6 \text{ Hz}$ in CDCl_3

$^2\text{J}(\text{PC}) = 12,0 \text{ Hz}$ in CDCl_3

b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta(\text{CN}) = 125,0$ [$^1\text{J}(\text{PtC}) = 1034 \text{ Hz}$,

c) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta(\text{CN}) = 120,7$ [$^1\text{J}(\text{PtC}) = 1230 \text{ Hz}$,

d) Unkoordin. BF_4^- e) Lit. 98

höhenbreite bis 73 Hz). Das ^{11}B -NMR-Signal in der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{H})(\text{CNBF}_3)(\text{CO})_5(\text{dppm})_2]^{98)}$ mit einer chemischen Verschiebung von -4,7 ppm (relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) reiht sich zwanglos in unsere Wertetabelle ein.

3.3. Röntgenstrukturanalyse von 41

(durchgeführt von Dr. U. Nagel und M. Steimann)

Die geringe Empfindlichkeit von 41 gegenüber Hydrolyse im Gegensatz zu anderen $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{BF}_3$ Addukten erklärt sich wohl aus der fast kugelförmigen Abschirmung des Moleküls durch die sechs Phenylringe und den η^5 -Cyclopentadienylring; hinzu kommt noch ein stabilisierender Einfluß von den beiden CHCl_3 -Solvatmolekülen, die wie in anderen Verbindungen Komplexe mit den Phenylringen eingehen können ¹⁰⁸⁾. Ein Abdiffundieren von CHCl_3 zerstört die Kristallstruktur von 41 irreversibel.

Die Ru-CN-BF₃-Bindung: Der Ru-C(42)-Abstand beträgt 1,951(7) Å und ist damit dem analogen Abstand von 1,94(2) Å in $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN}-p\text{-ClC}_6\text{H}_4) \cdot \text{EtOH}$ ¹⁰⁹⁾, sehr ähnlich. Da bisher keine Daten von Komplexen des Typs $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{BX}_3$ verfügbar sind, können Vergleiche nur mit Isonitrilkomplexen angestellt werden. Wenn wir die C(42)-N-Bindungslänge (1,155 (10) Å) in 41 mit C-N-Bindungen in Isonitrilkomplexen wie $\text{Fe}(\text{CNMe})_6^{2+}$ (1,16 Å), $\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{COCH}_3)_6^{2+}$ (1,136 Å), 32 (1,95 Å) oder Clark's-Komplex ¹⁰⁹⁾ (1,14 Å) vergleichen, so läßt sich der Wert zwanglos in diese Reihe einordnen. Ziehen wir noch den C-N-Abstand im Acetonitril/ BF_3 -Addukt (1,13 Å) ¹¹⁰⁾ zur Diskussion heran, können wir davon ausgehen, daß ein wie bei den kationischen Isonitrilkomplexen geringer π -Rückbindungsanteil in 41 vorhanden ist. Zum Vergleich bietet sich auch sehr gut S.G. Davis'

bimetallischer cyanoverbrückter Komplex $[\text{cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru-N}\equiv\text{C-Ru}(\text{diphos})\text{cp}]^{+88})$ an. Die Autoren finden einen Ru-C-Abstand von $2,03(2) \text{ \AA}$ und einen C-N-Abstand von $1,14(2) \text{ \AA}$. Der nun etwas längere Ru-C-Abstand und die etwas kürzere C-N-Bindungslänge im Vergleich zu 41 resultiert wohl aus einem noch geringeren π -Rückbindungsanteil als in 41. Der B-N-Abstand beträgt $1,565 \text{ \AA}$ und die B-F-Bindungslängen liegen zwischen $1,273 \text{ \AA}$ und $1,350 \text{ \AA}$. Diese Abstände sind kürzer als im freien BF_4^- ($1,37 \text{ \AA}$) oder im $(\text{OC})_5\text{ReO}^{\text{H}}\text{-BF}_3$ ($1,389 \text{ \AA}$) ¹¹¹).

Der $\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5\text{)}$ -Ring: Der durchschnittliche Abstand vom Ruthenium zu den C-Atomen im cp-Ring beträgt $2,253 \text{ \AA}$ und ist vergleichbar mit dem Abstand in anderen Komplexen, die cp- und Phosphan-Liganden am Ru-Zentralatom enthalten ¹¹²). Von einer Ebene durch die fünf C-Atome des cp-Rings liegt das Ru-Atom $1,902 \text{ \AA}$ entfernt und damit etwas weiter als im $\text{cpRu(PPh}_3)_2\text{Cl}$ ($1,847 \text{ \AA}$). Die Normale auf diese betrachtete Ebene und die Normale auf die Ebene durch P(1)RuP(2) schließen einen Winkel von 59° ein.

Die Geometrie um das Rutheniumatom: In 41 betragen der Winkel P(1)-Ru-P(2) $99,6^\circ$ (in $\text{cpRu(PPh}_3)_2\text{Cl}$ $103,9^\circ$) und die Winkel P(1)-Ru-C(42)/P(2)-Ru-C(42) $91,5^\circ$ und $90,4^\circ$; im Vergleich dazu werden in $\text{cpRu(PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C-Ph})\cdot\text{CuCl}$ ¹¹²) $96,9^\circ$ und $86,1^\circ$ und in $\text{cpRu(PPh}_3)_2\text{Cl}$ $90,4^\circ$ und $89,1^\circ$ (P-Ru-Cl) gefunden. Die Winkel Ru-C(42)-N und C(42)-N-B weichen mit $174,6^\circ$ und $173,5^\circ$ nur wenig vom Idealwinkel 180° ab. Wie bereits diskutiert, würde man bei starken π -Rückbindungsanteil sehr viel kleinere Winkel erwarten. Daß sicherlich auch die sterische Komponente einen Beitrag liefert, darf natürlich nicht ganz außer Betracht gelassen werden.

Tab. 19.

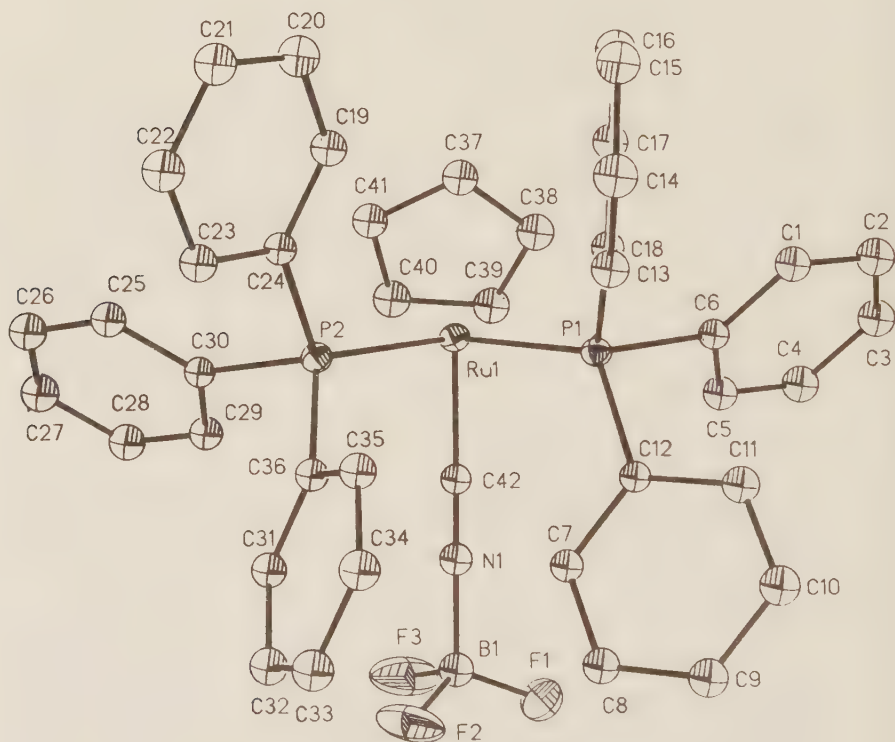
Wichtigste Bindungslängen von **41** (Å)

Ru(1)-P(1)	2,334(2)	N(1)-B(1)	1,565(12)
Ru(1)-C(42)	1,951(7)	B(1)-F	1,327(12)
C(42)-N(1)	1,155(10)		

Tab. 20.

Wichtigste Bindungswinkel von **41** (°)

P(1)-Ru(1)-P(2)	99.6(1)	C(42)-N(1)-B(1)	173.5(7)
P(1)-Ru(1)-C(42)	91.5(2)	N(1)-B(1)-F(1)	111.3(7)
Ru(1)-C(42)-N(1)	174.6(7)	N(1)-B(1)-F	109.2(8)



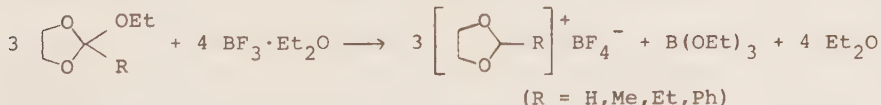
Molekülstruktur von **41**; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit Carboxonium-tetrafluoroboraten

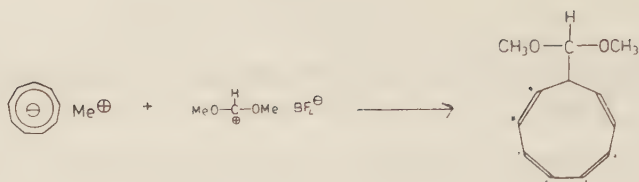
Durch Alkylierung von Carbonylverbindungen entstehen tertiäre Oxoniumsalze, die gleichzeitig die Eigenschaften von Carbeniumionen und Oxoniumsalzen zeigen; sie werden daher nach Meerwein ¹¹³⁾ als Carboxoniumsalze bezeichnet. Die Alkylierung der Carbonylverbindungen gelingt einmal mit Hilfe der Trialkyloxoniumsalze $[R_3O]^+BF_4^-$ ¹¹³⁾ oder durch Einwirken von Halogenalkylen und $AgBF_4$ ¹¹⁴⁾. Sehr viel besser jedoch zur Herstellung der von den Carbonsäureestern abgeleiteten Carboxoniumsalze eignet sich die Reaktion von $BF_3 \cdot Et_2O$ oder $SbCl_5$ mit Orthosäureestern ¹¹⁵⁾:



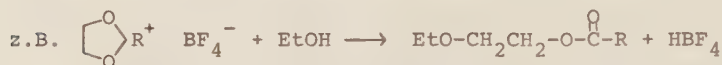
Diese Methode konnte auch auf cyclische Orthosäureester übertragen werden und gestattet damit die Darstellung cyclischer, von 1,3-Dioxolanen abgeleiteter sekundärer und tertiärer Carboxoniumsalze (1,3-Dioxoleniumsalze):



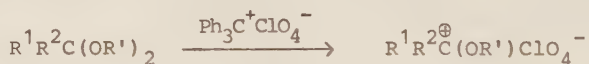
Mit stark nucleophilen Anionen reagieren sie als Carbeniumionen unter Erhaltung des Dioxolanringes. So liefert das 2-Phenyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat mit Natriummethylat oder mit Natriumcyanid ein cyclisches Produkt. Auch mit Carbanionen, wie dem Natrium-Cyclononatetraenyl, erfolgt die Addition an das elektrophile C-Atom ohne Öffnung des Dioxolanringes ¹¹⁶⁾.



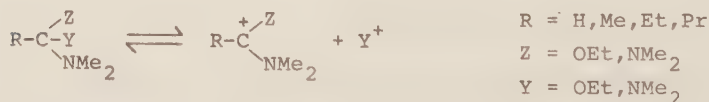
Mit schwächer nucleophilen Anionen reagieren die 1,3-Dioxolaniumkationen hingegen als Oxoniumsalze und ergeben bei Hydrolyse, Alkoholyse, mit Natriumiodid oder Trimethylamin unter Aufspaltung des Ringes und Bildung von Carbonsäureestern β -substituierter Alkohole :



In neuester Zeit berichten Mukaiyama et al.¹¹⁷⁾ über eine Reaktion von Trimethylsilyl-Enolether mit Dimethylacetalen und katalytischen Mengen Tritylperchlorat ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$). Die Autoren vermuten eine Aktivierung einer Alkoxygruppe durch das Tritylsalz und sie postulieren ein den Carboxoniumionen ähnliches Carbokation, das durch das Perchloratanion stabilisiert wird:

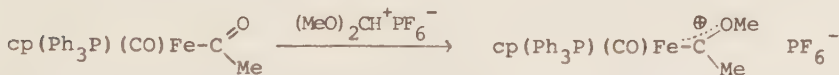


Auch die Imidiumsäure-alkylester- oder Tetramethylformamidi-nium-Kationen von Brederick et al.¹¹⁸⁾ sind den Carboxoniumsalzen an die Seite zu stellen. Diese Kationen stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Amidacetalen:



4.1. Darstellung der Komplexe 47a-50

Bisher fanden die Carboxoniumkationen als Reagenzien in der Metallorganischen Chemie wenig Beachtung: Cutler et al. verwendeten das Carboxoniumsalz $(\text{MeO})_2\text{CH}^+\text{PF}_6^-$ zur Darstellung von Methoxycarben Komplexen ¹¹⁹⁾



Das Carboxoniumsalz zeigt hier die Eigenschaft eines Oxoniumsalzes.

An anderer Stelle berichtet Rosenblum ¹²⁰⁾ über die Verwendung eines 1,3-Dioxoleniumkations zur Synthese von Lavandulol. Im ersten Schritt dieser Synthese fungiert das 1,3-Dioxoleniumsalz als Carbokation:



Mit dem schwach nucleophilen Stickstoffatom in Cyano-Komplexen reagieren 1,3-Dioxoleniumsalze als Oxoniumkationen unter Ringöffnung. Zur Lösung oder Suspension der Metallkomplexe 1, 7 und 19 in CH_2Cl_2 werden die Carboxoniumsalze im Überschuß (2 Mol-Äquiv.) gegeben und nach etwa 20 - 24 h ist die Reaktion beendet. Durch Fällen mit Ether können die Komplexe mit dem (1-Isocyano-2-ethanol)formiat-Liganden als farblose Feststoffe isoliert werden. Die Produkte aus 1 und 7 liegen als Gemische von Komplexen mit einem und mit zwei Isonitrilliganden vor; eine quantitative Trennung der beiden nebeneinander vorliegenden Komplexe gelang nur im Falle 47a,b. Während der Monoisocyanid-Komplex 48b be-

esterung der freien Hydroxygruppe mit 3,5-Dinitrobenzoesäurechlorid und mit Phenylisocyanat gelang.

4.2. Spektroskopische Daten von 47a-50 (Tab. 21,22)

Charakteristisch für die erfolgreiche Alkylierung ist wiederum die Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung im IR-Spektrum um etwa 120 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen. Daß in 48b im Gemisch oder auch isoliert (47b) ein Monoisocyanid-Komplex vorliegt, zeigt sich im Auftreten einer zusätzlichen $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2139 cm^{-1} . Die Absorption bei ca. 1725 cm^{-1} beweist das Vorliegen der Estergruppe und läßt sich mit der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung im Komplex $(\text{OC})_5\text{WCN}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}$ bei 1730 cm^{-1} vergleichen. Noch weitere Informationen liefern die $^1\text{H-NMR-Spektren}$, die mit einem Singulett bei 8,07 ppm (47b) und 7,71 ppm (48a,b,49,50) das Proton der Formiatgruppe anzeigen; die entsprechende Resonanz im freien (1-Isocyano-2-ethanol)formiat-Liganden liegt mit $\delta = 7,95\text{ ppm}$ im gleichen Bereich ^{121). Ähnlich wie im Komplex}
 $(\text{OC})_5\text{WCNCH}_2\text{CH}(\text{Et})\text{OH}$ ¹²²⁾ erscheinen auch in unseren Verbindungen die Protonen der α - und β -Kohlenstoffatome im NMR-Spektrum schlecht aufgelöst und bei fast gleicher chemischer Verschiebung von 3,7 ppm.

Daß in 47b und 48b tatsächlich die Monoprodukte entstanden sind, machen die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ deutlich, die für 47b eine PtP-Kopplungskonstante von 1960 Hz und für 48b von 2194 Hz aufweisen, während für die Diisocyanid-Komplexe geringere Werte gefunden werden. Diese Werte ebenso wie die Lage der chemischen Verschiebungen entsprechen den für die Mono- bzw. Diisocyanid-Komplexe im Kapitel 2.1.2. beschriebenen Daten.

Tab. 21. IR-Absorptionen von 47-50 (in KBr)

Verb.	ν (C-H)	ν (C≡N-R)	ν (C=O)	ν (BF ₄)	Sonstige
47a	2865-2960m,br	2225s	1733s,br	1045s,br	
47b	2872-2965s	2257s	1720/1740s	1052s,br	ν (C≡N) = 2139s
48a	3053m, 3004w 2959w	2240s	1726s	1084s,br	
48b	3045w, 2998w 2945w	2240s	1722s	1048s,br	ν (C≡N) = 2139w
49	3055m, 3000w 2950w	2245s	1720s	1048s,br	
50	3050w, 2930w	2240s		1060s,br	

Tab. 22. ¹H-NMR-Daten (90 MHz) und ³¹P {¹H}-NMR-Daten (31 MHz, δ -Werte mit 75 % H₃PO₄ als ext. Standard) von 47a-50

Verb.	δ (¹ H) [ppm]	Lösungsmittel	δ (³¹ P) [ppm]	Lösungsmittel
47b	CHO 8,07s 1H CN-CH ₂ 4,41m 2H -CH ₂ -O- 4,50m 2H PCH ₂ 2,24mc 4H PCH ₃ 1,19mc 6H	CDCl ₃ ^{a)}	17,63 [1960] ^{f)}	CDCl ₃
48a	Ph 7,76mc 15H CHO 7,70s 1H CNCH ₂ CH ₂ ^{b)} 3,71vs ^{b)} 4H	[D ₆]-Aceton ^{a)}	12,27 [1970] ^{f)}	[D ₆]-Aceton
48b	Ph CHO CNCH ₂ CH ₂	[D ₆]-Aceton ^{a)}	12,23 [1973] ^{f)} 13,16 [2194] ^{f)}	[D ₆]-Aceton
49	Ph 7,75mc 15H CHO 7,71s 1H CNCH ₂ CH ₂ ^{b)} 3,71vs ^{b)} 4H	[D ₆]-Aceton ^{a)}	22,20	CH ₂ Cl ₂
50	Ph 7,69-8,00m 15H CHO 7,71s 1H CN-CH ₂ 3,41q ^{e)} 2H CN-CH ₂ -CH ₃ 1,11t ^{e)} 3H	[D ₆]-Aceton ^{a)}	11,86 [1985] ^{f)}	CH ₃ CN

a) int. Standard b) virtuelles Singulett

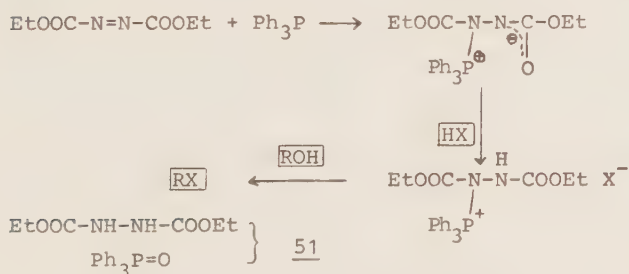
d) TMS int. Standard e) $|^3J(\text{HH})| = 7,0 \text{ Hz}$

c) Gemisch

f) [¹J(¹⁹⁵Pt-³¹P)]

5. Darstellung von Alkylisocyanid-Komplexen aus Cyanometallsäuren und Alkoholen mit Hilfe der Hydroxylgruppenaktivierung

Die direkte Darstellung von Alkylisonitril-Komplexen aus Cyanometallsäuren und primären Alkoholen gelingt nur unter drastischen Bedingungen²²⁾. Im Hinblick auf Isonitrilsynthesen am Komplex wäre es von Interesse, bei milden Reaktionsbedingungen eine Veresterung von primären Alkoholen mit Cyanometallsäuren zu erreichen. Dazu muß zunächst die Hydroxylgruppe des Alkohols aktiviert und in eine andere funktionelle Gruppe umgewandelt werden. Mitsunobu zeigte mit Hilfe des Systems $\text{Ph}_3\text{P}/\text{EtOOC-N=N-COOEt}$ (DEAD) einen alternativen Weg zu den üblichen Veresterungsreaktionen der organischen Chemie. Hierbei wird einmal die hohe Affinität des Phosphors zum Sauerstoff ausgenutzt, aber auch die verhältnismäßig leichte Oxidation von Phosphor(III)- zu Phosphor(V)-Verbindungen. Als Oxidationsmittel wird DEAD verwendet, das selbst zum Hydrazinderivat reduziert wird. Mitsunobu vermutet bei der Veresterung einer HX-Komponenten mit einer Alkoholkomponenten folgenden Mechanismus: 123,124)



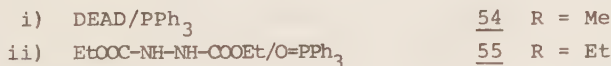
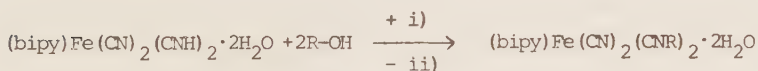
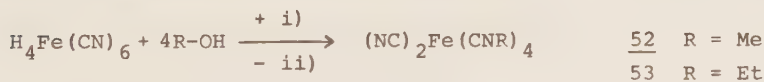
Damit nimmt das DEAD formal die beiden Wasserstoffatome des bei der Veresterung entstehenden Wassers und das Ph_3P das Sauerstoffatom auf (Hydroxylgruppenaktivierung/Redoxkondensation)^{123,124}). HX kann eine Carbonsäure, ein Phosphorsäureester oder ein cyclisches Imid sein. Stellen wir mit allen Vorbehalten die Cyanometallsäuren diesen cyclischen Imiden an die Seite, so sollte auch hier eine Redoxkondensation mit primären Alkohol möglich sein.

5.1. Darstellung der Komplexe 52 - 55

Zur Synthese der Komplexe legt man die Cyanometallsäuren $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder $(\text{bipy})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 , dem entsprechenden Alkohol und DEAD vor. Ph_3P wird dann in Methylenchlorid in äquimolaren Mengen zugegeben. Bei der Aufarbeitung treten nun einige Schwierigkeiten auf: bei der Zugabe von Ph_3P -diesdarf auf keinen Fall mit dem Metallkomplex vorgelegt werden - ist natürlich zu einem gewissen Anteil ein Ligandenaustausch zwischen CN^- und Ph_3P am Metallkomplex nicht zu vermeiden, auch bereitet die Abtrennung der Nebenprodukte 51 Mühe und sie ist in allen Fällen nicht quantitativ möglich. Nur bei der Umsetzung mit MeOH oder EtOH kann eine Reinigung der Isonitrilkomplexe durch mehrmaliges Waschen mit Methylenchlorid und Benzol erzielt werden. Hier kommt die Schwerlöslichkeit von 52 und 53 (α (cis)-Tetrakis(isonitril)eisen(II)-dicyanid ist in H_2O , MeOH, EtOH und CHCl_3 gut, in anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; β (trans)-Tetrakis(isonitril)eisen(II)dicyanid hingegen besitzt eine sehr viel geringere Löslichkeit in H_2O und MeOH und ist praktisch unlöslich in CHCl_3 , EtOH und in anderen organischen Lösungsmitteln) in diesen Lösungsmitteln zugute. Werden andere Alkohole

wie n-Butanol, Benzylalkohol oder auch Milchsäureethylester verwendet, so kann eine vollständige Separierung von 51 und vom Isonitrilkomplex aufgrund der sehr guten Löslichkeit beider Komponenten in Methylenchlorid oder Chloroform nicht mehr erreicht werden. Dies zeigen auch die Elementaranalysen und die spektroskopischen Befunde. Eine interessante Feststellung macht man bei der Alkylierung von $(\text{bipy})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; werden in stöchiometrischen Mengen (bezogen auf zwei Äquivalente Wasser) die Komponenten $\text{Ph}_3\text{P}/\text{DEAD}$ eingesetzt, so erfolgt quantitativ die Alkylierung der Cyanogruppen; das Produkt enthält wiederum 2 Äquivalente Wasser.

Um die Schwierigkeit der Abtrennung von Triphenylphosphinoxid zu umgehen, versuchten wir statt Ph_3P Polystyroidiphenylphosphin einzusetzen. Es ist bekannt, daß die klassische Mitsunobu-Reaktion bei Verwendung dieses polymergebundenen Phosphins "sauber" wird; das Phosphinoxid kann durch einfache Filtration entfernt werden ¹²⁵). Bei unseren Versuchen waren jedoch keine Erfolge zu verzeichnen und es konnten nur die unumgesetzten Cyanometallsäuren isoliert werden.



5.2. Spektroskopische Daten von 51-55 (Tab. 23,24)

Die nach höheren Wellenzahlen von IR-Spektrum verschobenen $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen und die $\nu(\text{C-H})$ -Banden sind ein Beweis für eine erfolgreiche Alkylierung. Die Bande der freien Cyanogruppe ist wie erwartet bei tieferen Wellenzahlen zu finden. Vergleichen wir die aus unseren Umsetzungen erhaltenen Daten mit Literaturwerten ⁴⁸⁾, so können wir eine gute Übereinstimmung feststellen (vgl. Tab.23). Der Versuch einer Trennung der cis/trans-Isomeren in den Komplexen 52 und 53 wurde insofern durchgeführt, als zur Probenvorbereitung für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweilige Komplex mit CDCl_3 extrahiert wurde, das unlösliche Produkt abgetrennt und die überstehende gelbfarbene Lösung vermessen wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von 52 zeigt ein einziges Singulett und das von 53 ein Triplett und ein Quartett. NMR-spektroskopisch liegen demnach isomerenreine Proben vor. Das in Chloroform besser lösliche $\alpha(\text{cis})$ -Isomere kann also von der $\beta(\text{trans})$ -Form getrennt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei den Bipyridyl-Isonitrilkomplexen vermuten wir wegen einer Aufspaltung der $\nu(\text{CNR})$ -Schwingung, wie sie auch bei den Orthophenanthrolin-Komplexen beobachtet wird, eine cis-Anordnung der Isonitrilliganden; ob aber tatsächlich ein isomerenreines Produkt vorliegt, kann nicht klar entschieden werden. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liefert wegen der sehr geringen Löslichkeit der Komplexe 54/55 keine weitere brauchbare Information. Verunreinigungen durch 51 können IR-spektroskopisch an den charakteristischen $\nu(\text{NH})$ -, $\nu(\text{C=O})$ -, $\delta(\text{NH})$ - und $\nu(\text{P=O})$ -Banden (vgl. Tab.23) erkannt werden.

Tab. 23. IR-Absorptionen von 51 - 55 (KBr)

Verb.	ν (C-H)	ν (C $\equiv$ N-R)	Sonstige
<u>51</u>	3030m, 2980m 2910w		ν (NH) = 3230s, 3245ssh; ν (C=O) = 1747s δ (NH) = 1524s; ν (P=O) = 1237s, br
<u>52</u>	2998w, 2945w 2870w, 2810w	2204s (2192 ^a)	ν (CN) = 2110m (2100 ^a)
<u>53</u>	2978w, 2937w	2200s (2180s ^a)	ν (CN) = 2112m (2100 ^a)
<u>54</u>	3078wsh, 2941w	2167s, 2195s	ν (OH) = 3410s, br; ν (CN) = 2087s
<u>55</u>	3105w, 3075m 2985m, 2940m	2151s, 2179s	ν (OH) = 3400s, br; ν (CN) = 2088m

a) Lit. 48

Tab. 24. ¹H-NMR-Daten von 52 - 54 (90 MHz, mit TMS
als int. Standard)

Verb.	δ (¹ H) [ppm]		Lösungsmittel
<u>52</u>	3,92s	3H	CDCl ₃
<u>53</u>	3,69q 1,43t	2H ^a 3H ^a	CDCl ₃
<u>54</u>	3,82br	3H ^b	[D ₆]-DMSO

a) $|^3J_{(HH)}| = 7,1 \text{ Hz}$

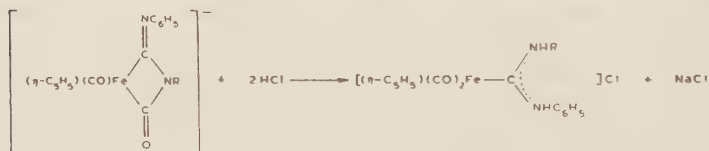
b) schlecht aufgelöst

6. Reaktionen von Carbodiimiden mit Cyanometallsäuren

Carbodiimide ($R^1-N=C=N-R^2$) reagieren mit Nucleophilen wie H_2O , H_2NR , ROH und auch mit C-H-aciden Verbindungen $Acc-CH_2-Acc$ ($Acc = CN, COOR, NO_2$) an ihrem elektrophilen Kohlenstoffatom zu Harnstoff, Guanidin, Isoharnstoff bzw. Ketenaminalen ⁶⁶⁾.

Eine häufig verwendete und sehr gute Methode zur Peptidbildung besteht in der Verknüpfung der Acylaminosäure mit einem Aminosäureester in Gegenwart einer äquimolaren Menge 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD), welches das abgespaltene Wasser bindet. Auch bei der Peptidsynthese mit Übergangsmetallen als Schutzgruppen erwiesen sich Carbodiimide als äußerst nützliche und willkommene Kupplungsreagenzien ^{126,127a-c)}.

Umsetzungen von $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe]^-$ und Carbodiimiden lassen zunächst in einer [2+2]-Cycloaddition Vierringaddukte entstehen, die mit zwei Äquivalenten HCl zu Diaminocarbenkomplexen reagieren. Mit Phosgen unter formaler Abspaltung von OH^- ergibt sich aus dem Vierringaddukt ein Diisocyanidkomplex ¹²⁸⁾.



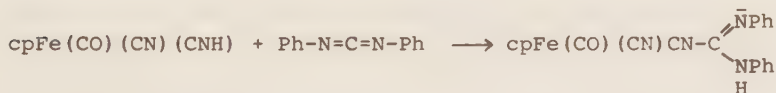
Aus neuester Zeit seien noch weitere Reaktionen mit Carbodiimiden erwähnt. Angelici et al. ¹²⁹⁾ berichten über die Reaktion von $RN=C=NR$ ($R = i-Pr, C_6H_{11}$) mit $W(CO)_5SH^-$, die bei Raumtemperatur und in Anwesenheit von F_3CSO_3H zu Komplexen der Form $(OC)_5W[S=C(NHR)_2]$ führt.

K. Dehnicke ¹³⁰⁾ stellt eine Synthese von Amidinokomplexen von Molybdän (V) und Rhenium (V) vor. Hierbei reagieren $MoCl_5$ und $ReCl_5$ mit Di-isopropylcarbodiimid unter Bildung der monomeren Amidinokomplexe:

$[\text{Cl}_4\text{M}\{\text{i-Pr-NC}(\text{Cl})\text{N-i-Pr}\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Re}$); der C-Chlor-amidino-ligand ist als Chelat gebunden.

6.1. Darstellung des Isocyanofomamidin-Liganden am Komplex

Die Umsetzung von $\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CN})(\text{CNH})$ mit äquimolaren Mengen 1,3-Diphenylcarbodiimid (DPCD) in Methylenchlorid führt zu einem grünlich-weißen Niederschlag, der in gängigen apolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 , aber auch in EtOH kaum löslich ist; nur in DMSO kann eine gute Löslichkeit, jedoch unter rascher Zersetzung, beobachtet werden. Auch an Luft tritt nach einigen Stunden Zersetzung durch Oxidation des Metalls (grüne Farbe wird intensiver) oder auch durch Hydrolyse ein. Mit DCCD konnte keine Reaktion beobachtet werden.



56

Versuche, den Imin-Stickstoff zu protonieren, um damit zum Isocyanofomamidinium-Kation zu gelangen, waren nicht erfolgreich. Nach Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu einer Suspension von 56 in Ether entsteht augenblicklich ein grünes Öl; durch Digerieren mit n-Pentan kann schließlich eine orangegelbe extrem hydrolyseempfindliche Substanz isoliert werden. Ein IR-Spektrum deutet nur auf Zersetzungsprodukte hin.

56 zeigt im IR-Spektrum zwei intensive Absorptionen bei 2115 und 2038 cm^{-1} ; vergleichen wir diese mit den $\nu(\text{CN})$ -Banden im Ausgangskomplex $\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CN})(\text{CNH})$, der ebenfalls zwei Banden entsprechend der CN-Gruppe bei 2135 cm^{-1} und dem CNH-Liganden bei 2100 cm^{-1} aufweist, so müssen wir die Abnahme der $\nu(\text{CNR})$ -Schwingung um 60 cm^{-1} als ein starkes Ansteigen der π -Accep-

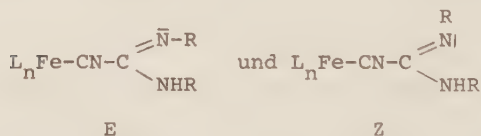
toreigenschaft des neuen Isocyanoformamidin-Liganden verstehen. Sehen wir uns andere Isonitrilkomplexe des Typs $\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CN})(\text{CNR})$ ($\text{R} = \text{Allyl}, \text{Benzyl}, \text{Et}$)¹³¹⁾ an, dann findet man die $\nu(\text{CNR})$ -Bande bei $2140\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, also bis zu 16 cm^{-1} höher.

Die Bildung des Isocyanoformamidins kann formal wie beim Methylisocyanid als Alkylierung des Cyanidions durch das Formamidinkation angesehen werden¹³²⁾.



Vermutlich erfolgt eine sehr viel stärkere Absenkung des LUMO- π^* -Orbitals im Isocyanoformamidin im Vergleich zu den Energie-Werten, die für das Methylisonitril berechnet wurden¹³²⁾.

Kaum in ihrer Lage verändert ist die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande. Neu hinzu tritt eine ausgeprägte Absorption bei 1665 cm^{-1} , die der Imingruppe zuzuordnen und als weiterer Beweis für die vorgeschlagene Struktur anzusehen ist. Die (N-H)-Resonanz finden wir im ^1H -NMR-Spektrum bei 8,7 ppm und die Phenylsignale erwartungsgemäß zwischen 7,0 und 7,5 ppm. Die beiden Singuletts bei 4,7 und 4,8 ppm für den cp-Liganden zeigen, daß bei Raumtemperatur E/Z-Isomere vorliegen:

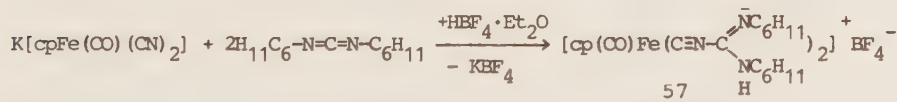


Ein ^{13}C -NMR-Spektrum wäre zur endgültigen spektroskopischen Strukturbestimmung unerlässlich, doch konnte kein geeignetes

Lösungsmittel gefunden werden, in dem sich die Substanz über längere Zeit unzersetzt löst.

6.2. Umsetzung von Cyanometallkomplexen mit Carbodiimid und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

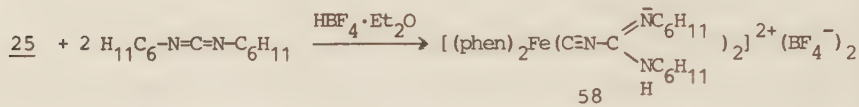
Zur Darstellung des Diisocyanid-Komplexes aus $\text{K}^+[\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CN})_2]^-$ wird der Cyanokomplex in Methylenchlorid suspendiert und langsam bei 0°C eine äquimolare Menge von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Es wird dann mit DCCD versetzt und nach Abtrennen von ausgefallenen KBF_4 kann aus der klaren braunen Lösung mit Ether ein beigefarbener Niederschlag gefällt werden, der sich an Luft relativ stabil gegenüber Oxidation verhält, jedoch merkliche Hydrolyseempfindlichkeit zeigt.



Im IR-Spektrum von 57 erwartet man zwei Banden für die beiden IR-aktiven $\nu(\text{CNR})$ -Schwingungen; gefunden werden jedoch neben den Banden bei 2067 und 2120 cm^{-1} noch zwei intensitätsschwache Schultern (2142 und 2182 cm^{-1}). Wahrscheinlich handelt es sich hier um Banden von Zersetzungs- oder Nebenprodukten, zumal auch die Werte der C,H und N-Elementaranalyse nicht ideal den berechneten Werten von 57 entsprechen. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande liegt im Vergleich zu 56 bei etwas höheren Wellenzahlen wie in anderen kationischen Komplexen des Typs $[\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CNR})_2]^+ \quad 131)$

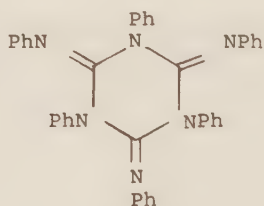
Auf gleiche Weise wird 58 als orangefarbener Niederschlag erhalten, jedoch in sehr viel geringerer Ausbeute (ca. 20%).

Der zuvor von der orangefarbenen Lösung abgetrennte gelbe Feststoff, der sich an Luft sehr schnell intensiv rot färbt, kann als BF_3 -Addukt von 25 identifiziert werden.



Im IR-Spektrum tritt die $\nu(\text{CNR})$ -Bande als relativ breite, wenig aufgelöste Absorption auf. Eine Aufspaltung wie in den Komplexen 25-32 ist hier nicht erkennbar. Die intensitätsschwache Bande bei $\nu(\text{CN}) = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ist dem in geringen Anteil entstandenen Hydrolyseprodukt zuzuordnen. Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande finden wir bei sehr ähnlichen Werten wie in 56 und 57.

Wird statt DCCD wie oben beschrieben DPCD in Verbindung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eingesetzt, kann in keiner von uns untersuchten Umsetzung (als Metallcyanide wurden verwendet: $\text{K}[\text{cpFe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$, $(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CN})$, $\text{cp}(\text{diphos})\text{Fe}(\text{CN})$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$) die Bildung eines Isocyanofarmamidin-Liganden beobachtet werden. Es ist bekannt, daß DPCD in Anwesenheit von HCl in Benzol zum trimeren N-Hexaphenylisomelamin 59 cyclisiert¹³³⁾. Versetzen wir zum Vergleich eine Methylenchloridlösung von DPCD mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, so gelangen wir zu einem Produkt - unabhängig, ob ein Metallcyanid anwesend ist oder nicht -, das nach Versetzen mit einer ethanolischen Natriumhydroxidlösung identisch mit N-Hexaphenylisomelamin ist:



Die Trimerisierung verläuft also deutlich schneller ab,
als die Bildung des Isocyanofomamidin-Liganden am Metall.

Tab. 25. IR-Absorptionen von 56-58

Verb.	$\nu(\text{NH})/\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})/\nu(\text{CNR})$	$\nu(\text{C=N})$	sonstige
<u>56</u> ^{a)b)}	3220m, 3185m 3105msh, 3059m 3008m	2038s, 2115s	1665s	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1968\text{sbr}$
<u>57</u> ^{a)c)}	3250m, 3115w 2930s, 2855m	2067s, 2120w 2142w, 2182wsh	1660sbr 1630sh	$\nu(\text{C=O}) = 1998\text{mbr}$ $\nu(\text{BF}_4^-) = 1072\text{sbr}$
<u>58</u> ^{c)}	3410mbr, 2930s 2955m	2030s, 2100w	1652sbr	$\nu(\text{BF}_4^-) = 1055\text{sbr}$

a) in Nujol b) $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; TMS int. Standard; δ -Werte in ppm) in $[\text{D}_6]$ -DMSO: 8,65 (s; NH; 1H), 7,01-7,50 (m; Ph; 10H), 4,70 und 4,81 (s; cp; 5H) c) in KBr

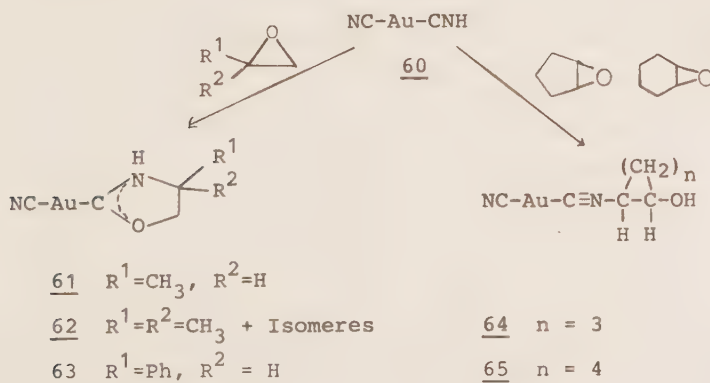
7. Reaktionen von Cyanometallsäuren und Cyanometallkomplexen mit Epoxiden

Bereits 1901 untersuchten v.Baeyer und Villiger ¹⁴⁾ im Zusammenhang mit den Arbeiten über die "basischen Eigenschaften des Sauerstoffs" die Umsetzung von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit Ethylenoxid. Die erhaltene eisähnliche Substanz wurde als Hydrat von Ethylenoxid aufgefaßt und deren nähere Untersuchung sollte "nach Eintritt der kühleren Jahreszeit erfolgen". Diese Reaktion wurde von uns wieder aufgenommen und einer näheren Untersuchung unterworfen. Davies berichtete kürzlich über die Darstellung eines β -Hydroxyalkyl-Isocyanidruthenium -Komplexes aus $\text{cpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})$, Cyclohexenoxid und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ⁸⁵⁾. Unabhängig von uns stellten Fehlhammer et al. Reaktionen von Cyanometallsäuren des Typs $(\text{OC})_5\text{M}(\text{CNH})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit diversen Epoxiden vor ¹²²⁾, die ebenfalls zu β -Hydroxyisonitril-Metallkomplexen oder auch zu Oxazolin-2-yliden-Komplexen führen. Die beschriebenen Reaktionen der MCNH -Gruppe mit Epoxiden zu den β -Hydroxyisonitril-Metallkomplexen lassen sich mit den Umsetzungen von Trimethylsilyl-Cyanid mit Oxiranen vergleichen ¹³⁵⁾.

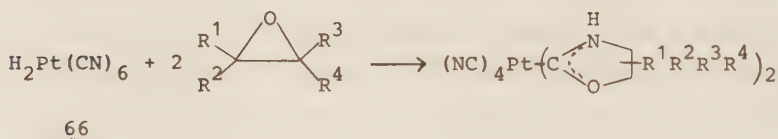
7.1. Umsetzungen von Cyanometallsäuren $\text{HAu}(\text{CN})_2$ (60), $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$ (66) und $\text{H}[\text{Co}(\text{bisdioximato})](\text{CN})_2$ (77) mit Epoxiden

60 wird in CHCl_3 suspendiert und zu diesem Gemisch unter Lichtausschluß das Epoxid im Überschuß gegeben. Lichteinwirkung setzt, wie bereits bei der Darstellung von 60 beobachtet, HCN frei, wobei das thermodynamisch stabilere polymere gelbe $(\text{AuCN})_x$ entsteht. Die Säure selbst besitzt ein Wasserstoff-verbrücktes Gitter $(-\text{Au}-\text{CN} \dots \text{H} \dots \text{NC}-\text{Au}-)$; nach

Abspaltung von HCN resultiert das lineare wenig lösliche Polymere (-Au-CN-Au-CN-Au-) ¹³⁶). Aus diesem Grund gibt man bei der Darstellung von 60 über einen stark sauren Ionenaustauscher die dreifache Menge KCN hinzu, damit durch das überschüssige HCN die Bildung von 60 begünstigt wird ¹³⁷). Bei längeren Reaktionszeiten kann eine HCN-Abspaltung nicht vollständig unterbunden werden, so daß die Rohprodukte mit geringen Mengen von (AuCN)_x verunreinigt sind, jedoch können diese leicht durch Umkristallisieren aus Ethanol entfernt werden. Bei der Umsetzung von 60 mit den monocyclischen Epoxiden Propenoxid, Dimethyloxiran und Styroloxid entstehen die Carbenkomplexe (= Oxazolidin-2-yliden-Komplexe) 61-63, mit den bicyclischen Oxiranen Cyclopentenoxid und Cyclohexenoxid die offenkettigen Cyano- β -Hydroxyisocyanid-Komplexe 64 und 65. Nach dem Umkristallisieren aus EtOH erhält man fast farblose Kristalle, die in CH₂Cl₂, CHCl₃, Aceton nur wenig, etwas besser aber in DMSO löslich sind. An Luft und auch in heißer Lösung von DMSO zeigen die Komplexe eine erstaunliche Stabilität.



Wie $\text{HAu}(\text{CN})_2$ reagiert auch 66, das am günstigsten aus $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$ über einen stark sauren Kationenaustauscher und einer anschließenden Gefriertrocknung der wäßrigen Lösung erhalten wird, mit Epoxiden. Das Epoxid wird zu einer Suspension von 66 in CH_2Cl_2 bei -78°C gegeben, wobei nach bedeutend kürzeren Reaktionszeiten (20-26 h) im Vergleich zu 60 die Produkte erhalten werden. Die Notwendigkeit der tiefen Temperatur und die kürzeren Reaktionszeiten sind wohl auf die größere Säurestärke von 66 zurückzuführen; bei Raumtemperatur werden durch Polymerisation verunreinigte Produkte isoliert. Mit monocyclischen Epoxiden entstehen farblose Di-oxyzolidin-2-yliden-Komplexe 67-75, die aus Aceton oder Ethanol umkristallisiert werden. Die Regiochemie der Ringöffnung und die geometrische Anordnung der Carbenliganden im Komplex wird in Kapitel 7.3. und 7.6. diskutiert.



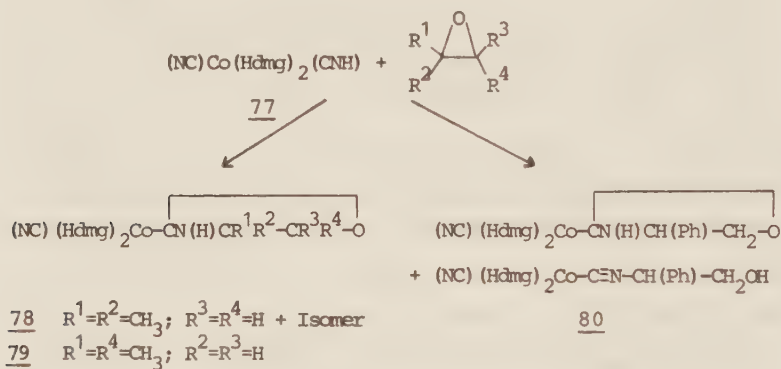
Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4
<u>67</u>	CH_3	H	H	H
<u>68</u>	CH_3	CH_3	H	H
<u>69</u>	CH_3	H	H	CH_3
<u>70</u>	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	H	H	H
<u>71</u>	CH_2OPh	H	H	H
<u>72</u>	Ph	H	H	H
<u>73</u>	Ph	H	H	Ph
<u>74</u>	CH_3	CH_3	COCH_3	H
<u>75</u>	CH_3	CH_3	COOEt	H

76 $\text{R}^1, \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_{10}$; $\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{H}$

Cyclopenten- und Cyclohexenoxid ergeben mit 66 intensiv purpurfarbene Suspensionen. Aus der überstehenden gelben Lösung kann ein oranger Niederschlag mit Ether gefällt werden, der einen Komplex mit einer Oxidationsstufe des Platins zwischen zwei und vier vermuten läßt. Da aus sterischen Gründen kein Ringschluß zum Carben erfolgen kann, reduziert die freie Hydroxylgruppe nach Öffnen des Epoxids das Platin(IV)-Zentralatom, während die alkoholische Funktion teilweise zur Ketogruppe oxidiert wird. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der purpurfarbenen Produkte in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln blieben weitere Untersuchungen ausgeschlossen. Intensiv gefärbte Platinverbindungen sind einmal bei den sogenannten Platin-Blau-Verbindungen¹³⁸⁾ zu finden, zum anderen sind es die gut untersuchten partiell oxidierten Tetracyanoplatinate (Stapelverbindungen mit eindimensionaler Leitfähigkeit)¹³⁹⁾. Offensichtlich wird bei der Reduktion des Pt(IV)-Komplexes die Koordinationszahl erniedrigt und damit eine Pt-Pt-Wechselwirkung ermöglicht. Daß dabei natürlich Cyanidliganden abgespalten werden, erklärt auch der drastische Anstieg des C/N-Verhältnisses nach der Elementaranalyse von 2,7 im erwarteten Tetracyanoplatin(IV)-bis(8-hydroxyisocyanid)-Komplex auf 4,4 im erhaltenen Produkt, d.h. der Stickstoffgehalt nimmt ab. Keine Reduktion von Pt(IV) erfolgt bei der Umsetzung mit Cyclododecenoxid; hier entsteht wegen der Flexibilität des 12-Ringes der Carbenkomplex 76.

Auch die trans-Dicyanobis(dimethylglyoximato)cobaltat(III)-säure·2H₂O (77) reagiert in CH₂Cl₂ mit trans-2,3-Butenoxid

und 1,1-Dimethyloxiran zu orangefarbenen Oxazolidin-2-yliden-Komplexen. Im Fall des trans-2,3-Butenoxid erfolgt, wie aus den spektroskopischen Daten ersichtlich, nur zum Teil die Cyclisierung zum Carbenkomplex. Im Zusammenhang mit der Bildungsfreudigkeit solcher Carbenkomplexe sollte man sich auch an die hohe Stabilität von Cobalt(III)-Kohlenstoffverbindungen erinnern, wie sie auch im natürlichen Coenzym B₁₂ angetroffen wird ¹⁴⁰⁾. Auch finden Metallisocyanidkomplexe mit Chelatliganden wie Porphyrin oder Corrin und deren Synthese immer mehr steigendes Interesse ¹⁴¹⁾.



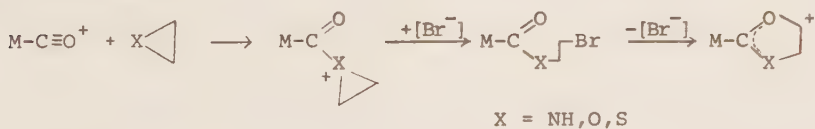
Hdmg = Dimethylglyoxim

7.2. Literaturübersicht

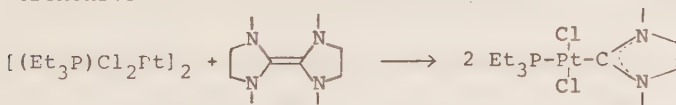
Seit E.O. Fischer ^{142,143)} vor etwa 20 Jahren die Aufklärung der ersten Carben-Komplexe gelungen ist, entwickelte sich diese Chemie zu einem der am besten untersuchten Teilbereiche der metallorganischen Chemie. Auch einige Beispiele von Komplexen mit heteroatom-stabilisierten cyclischen Carben-Liganden des Typs $\text{L}_n\text{M-CXCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ mit X,Y = NH,O,S sind bekannt. So cyclisieren Ni(II)-, Pd(II)-, Pt(II)-, Au(I)- und Au(III)-Ionen mit (Hydroxyalkyl)isocyaniden spontan zu

Oxazolidin-2-yliden- und Perhydrooxazin-2-yliden-Komplexen 144,145).

Auch stabile homoleptische Hexakis-oxazolidin-2-ylidin-Komplexe mit CoCl_3 und RhCl_3 entstehen auf diese Weise ¹⁴⁶⁾. Interessant in diesem Zusammenhang sind auch die Arbeiten von R.J. Angelici et al. über die Reaktionen von kationischen Metallcarbonyl-Komplexen mit Aminen und Alkoholen, die in β -Position gute Abgangsgruppen wie Br^- tragen ¹⁴⁷⁾ oder mit heterocyclischen Dreiringen (Aziridin, Oxiran und Episulfid) in Anwesenheit von katalytischen Mengen von Halogenidionen ¹⁴⁸⁾. Als Mechanismus postulieren die Autoren im 1. Schritt einen nucleophilen Angriff des Dreiringheteroatoms am Carbonylkohlenstoffatom, anschließende Ringöffnung durch das Halogenidion und schließlich Cyclisierung zum Carbenkomplex:

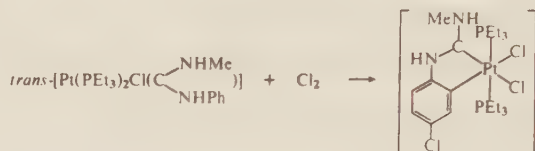


Cyclische Diamino- oder Amino(thio)carben-Komplexe können auch durch Umsetzung von Imidazoliumsalzen und Carbonyl-(hydrido)metall-Anionen ¹⁴⁹⁾ oder durch Reaktion von elektronenreichen Olefinen mit Metallkomplexen ^{1510,151)} erhalten werden.

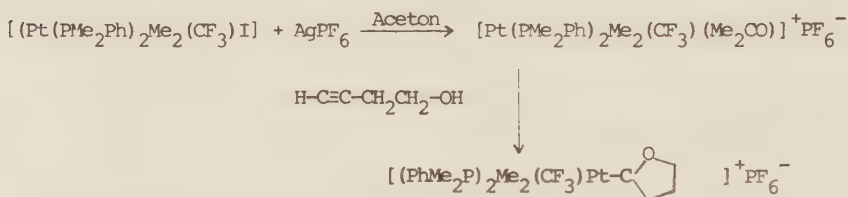


Verglichen mit der Vielzahl von Carbenkomplexen an Platin(II) ist verhältnismäßig wenig über solche mit Platin(IV) bekannt.

Tetrachloroplatin(IV)carbenkomplexe entstanden erstmals durch Oxidation von Platin(II)carbenkomplexen mit Chlor (152,153).



Von Clark und Chisholm wird die Umsetzung von kationischen Platin(IV)-Komplexen mit Hydroxyethylacetylen berichtet, wobei nach einem intramolekular nucleophilen Angriff der OH-Gruppe auch carbenoide Fünfringheterocyclen entstehen (154).



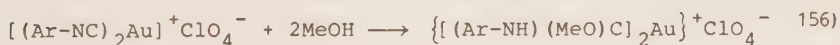
Schließlich sei noch der Versuch erwähnt, aus K_2PtCl_6 mit β -Hydroxyisocyanid Platin(IV)carben-Komplexe darzustellen. Fehlhhammer vermutet einen Dicarbenkomplex des Typs (155)

$$\text{Cl}_4\text{Pt} \left[\overline{\text{CN(H)CH}_2\text{CH}_2\text{O}} \right]_2$$

7.3. Spektroskopische Daten der Komplexe 60-82 (Tab. 26-28)

Im IR-Spektrum der Produkte aus der Reaktion von 60 mit Cyclopenten- und Cyclohexenoxid finden wir zwei intensive Banden bei etwa 2260 und 2165 cm^{-1} entsprechend der $\nu(\text{CNR})$ - und der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung. Die $\nu(\text{OH})$ -Bande bei etwa 3340 cm^{-1} und die $\nu(\text{C-O})$ -Bande bei 1090 cm^{-1} sind charakteristisch für β -Hydroxyisonitril-Komplexe (86,122). Ein ganz anderes

Bild vermitteln uns die IR-Spektren der Oxazolidin-2-yliden-Komplexe, die aus der Reaktion mit monocyclischen Epoxiden resultieren. Statt einer breiten $\nu(\text{OH})$ -Schwingung tritt im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} ein stark strukturiertes Bandensystem auf, das die $\nu(\text{NH})$ - und die $\nu(\text{CH})$ -Absorptionen enthält. Neu ist eine intensive Bande bei etwa $1550\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ für die Gold(I)-Komplexe 61-63 und bei etwas höheren Wellenzahlen von $1570\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ für die Platin(IV)-Komplexe 67-76. Ebenso neu sind die intensitätsstarken Banden bei $1170\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ (61-63) bzw. $1180\text{--}1205\text{ cm}^{-1}$ (67-76). Über vergleichbare Ergebnisse berichten W.P. Fehlhammer et al.^{144,145)} bei ihren Oxazolidin-komplexen, F. Bonati und G. Minghetti bei ihren Carbenkomplexen, die sie durch Reaktion von Goldisocyanidkomplexen mit Alkohol und Aminen erhielten¹⁵⁶⁾ und R.L. Richards et al., die analoge Umsetzungen an Platinisonitrilkomplexen durchführten¹⁵⁷⁾.



Die Banden bei 1550 bis 1590 cm^{-1} ordnen wir der antisymmetrischen und die Banden bei 1170 bis 1205 cm^{-1} den symmetrischen ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungen des Carbenliganden zu¹⁴⁴⁾. Intramolekulare Cyclisierungen zu Oxazolinderivaten fand Schöllkopf bei Umsetzungen α -metallisierter Isocyanide mit Carbonylverbindungen. Die Reaktion verläuft - wie in unserem Fall am Komplex - über ein β -Hydroxyisocyanid. Die charakteristische $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande im Δ^2 -Oxazolin, die unseren $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ -Banden entspricht, tritt bei 1625 cm^{-1} auf¹⁵⁸⁾

Tab. 26. IR-Absorptionen cm^{-1} von 60 - 82 (in KBr)

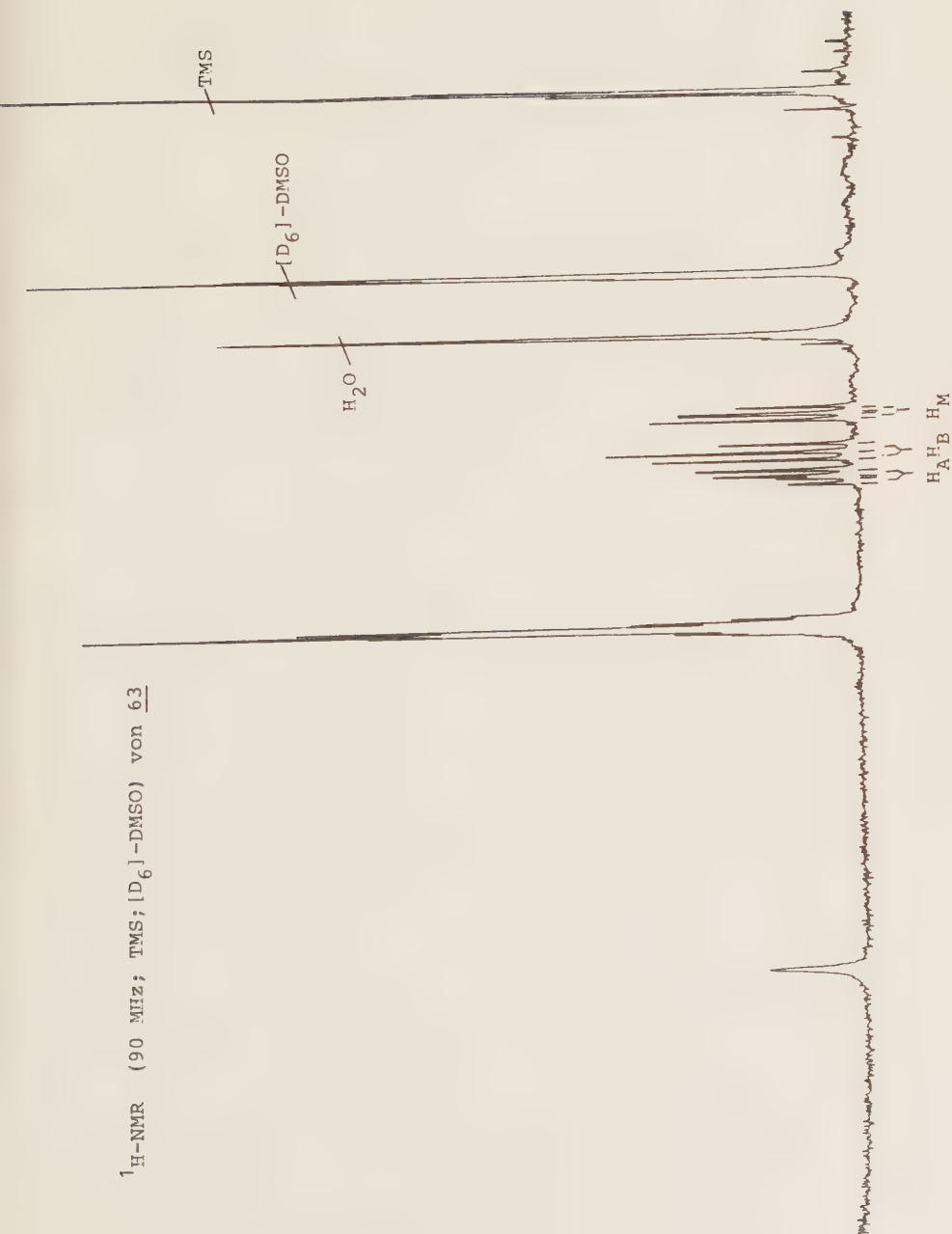
Verb.	$\nu(\text{N-H})$ $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige
<u>60</u>					2215s (CNH)
<u>61</u>	3030s, br ^{a)}	2160s	1560s	1175s	
<u>62</u>	3050s, br ^{a)}	2175s	1550s	1154s, 1180m	
<u>63</u>	3000s, br	2160s	1559s	1175s	
<u>64</u>	2960, 2875m ^{b)}	2165m			3340s, br $\nu(\text{OH})$; 2260s $\nu(\text{CNR})$ 1095s, br $\nu(\text{C-O})$
<u>65</u>	2950, 2860m ^{b)}	2165s			3330s $\nu(\text{OH})$; 2260s $\nu(\text{CNR})$ 1085s $\nu(\text{C-O})$
<u>66</u>		2190s			2224m $\nu(\text{CNH})$
<u>67</u>	3090s, br ^{a)}	2175m	1580s	1193s	
<u>68</u>	3085m, br ^{a)}	2180m	1575s	1185sh, 1163s	3450 $\nu(\text{OH})$
<u>69</u>	3085m, br ^{a)}	2177w, 2190m	1575s	1205s	3430 $\nu(\text{OH})$
<u>70</u>	3090m, br ^{a)}	2178w, 2190m	1580s	1195s	
<u>71</u>	3090s, br ^{a)}	2177m	1595s, 1588sh	1192s	1240s $\nu(\text{C-O})$
<u>72</u>	3060m, br ^{a)}	2177w, 2189s	1565s, 1586sh	1197s, 1185sh	
<u>73</u>	3050m, br ^{a)}	2177w, 2187m	1569s, 1590m	1180s, 1187sh	
<u>74</u>	3070m, br ^{a)}	2178w, 2190m	1580s	1182s, 1145s(?)	1723s $\nu(\text{C=O})$
<u>75</u>	3085m, br ^{a)}	2180w, 2190m	1578s	1185s, 1144s(?)	1748s $\nu(\text{C=O})$; 1213s $\nu(\text{C-O})$
<u>76</u>	3080m, br ^{a)}	2190s	1570s, br	1200s, br	
<u>77</u>	2920w ^{b)}	2140w			2156s $\nu(\text{NH})$ 1518s, br $\nu(\text{C=N})$ 1233s $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$ 1075 $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$
<u>78</u>	2975w, 2917w ^{b)}	2135w	1560s, br	c)	3420s, sh $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ 2185m $\nu(\text{CNR})$; 1238s $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$ 1090m $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$
<u>79</u>	2960s, br	2138m, sh	1563s, br	c)	1230s $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$ 1076ssh $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$
<u>80</u>	3050w, 3025w 2920m	2135m	1560s, br	c)	3425ssh $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ 2184m $\nu(\text{CNR})$; 1239s $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$, 1091s $\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$

a) struktuiert

b) nur $\nu(\text{C-H})$

c) $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ verdeckt

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; TMS; $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$) von 6.3



Daß die "Carbenbanden" der Platin(IV)-Komplexe $20-30\text{ cm}^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen verschoben sind im Vergleich zu den Au(I)- und Pt(II)-Oxazolidinkomplexen, ist auf die höhere Ladung des Zentralatoms zurückzuführen und diese Feststellung harmonisiert eindeutig mit den Beobachtungen von Fehlhammer ¹⁵⁵).

Wir konnten nun mit zusätzlichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und einer Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen von Biscarbenplatin(IV)-Komplexen beweisen.

Den signifikantesten Hinweis für das Vorliegen eines Amino-oxy-carben-Liganden stellt die (N-H)-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum dar. Das meist breite, intensitätsschwache Aminproton entnimmt man den Spektren der Komplexe 61-75 im tiefen Feld bei etwa 11,8-12,9 ppm. Zwei weitere wichtige Signalgruppen sind den Protonen der $-\text{OCH}_2-$ bzw. $-\text{OCHR}-$ und $-\text{NCH}_2-$ bzw. $-\text{NCHR}-$ Gruppen in den Fünfring-Carbenkomplexen zuzuordnen. Dabei erscheinen die $\text{OCH}_2(\text{OCHR})$ -Resonanzen (4,6-6,3 ppm) immer um etwa 0,5-0,8 ppm Tieffeld-verschoben gegenüber den $\text{NCH}_2(\text{NCHR})$ -Resonanzen (4,4-5,6 ppm) ^{144,148}). Deutlich sehen wir im Spektrum von 63 (Abb.) das Vorliegen eines ABM-Spinsystems; die beiden diastereotopen Methylenprotonen A und B und das Methinproton M werden jeweils durch eine Doppel-dublett-Signalgruppe bei 4,98 ppm und 5,32 ppm bzw. 4,44 ppm für Proton M charakterisiert.

Hinweise für das Auftreten von Isomerengemischen bei dem Platin(IV)-biscarbenkomplexen zeigen sich in den ^1H -NMR-Spektren von 74 und 75. Statt eines erwarteten Singulett für das Methinproton im Carbenring finden wir eine Aufspaltung in mindestens sieben Signale. Verantwortlich für diesen

Tab. 27. ^1H -NMR-Daten von 61-79 (90 MHz, mit TMS als int. Standard)

Verb.	δ (^1H) ppm	$ ^3J(\text{H-H}) $ Hz	Lösungsmittel
<u>61</u>	NH 11,42-11,74m	3H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	$\text{CH}_2\text{-CH}$ 4,11- 5,15m	3H a)	
	CH_3 1,18- 1,40m	3H a)	
<u>62</u>	NH 11,75s,br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO/ D_6 -Aceton ^{b)} 1:1
	CH_2 4,30/4,34s	2H	
	$(\text{CH}_3)_2$ 1,32s	6H	
<u>63</u>	NH 12,08s	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	Ph 7,39mc	5H	
	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 4,98dd	1H $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})=10,7$	
	5,32dd	1H $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{M})=7,4$	
	CH_M 4,44dd	1H $J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{M})=9,0$	
<u>64</u>	OH 4,89d	1H 4,1	CDCl_3
	HO-CH 4,56m	1H	
	CH-CH 4,08m	1H	
	$(\text{CH}_2)_3$ 1,18-2,29m	6H	
<u>65</u>	OH 5,62s,br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	HO-CH } 3,57-3,96m	2H	
	CN-CH }		
	$(\text{CH}_2)_4$ 1,18-2,22m	8H	
<u>68</u>	NH 12,29/12,39br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	CH_2 4,58s	2H	
	$(\text{CH}_3)_2$ 1,42s	6H	
<u>69</u>	NH 12,09s,br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	O-CH 5,27m,br	1H a)	
	N-CH 4,40m,br	1H a)	
	O-CH-CH_3 1,37d	3H 5,4	
	N-CH-CH_3 1,19d	3H 5,4	
<u>70</u>	NH 12,22s,br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	Ring-H 3,80-5,20m	3H	
	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 0,91-1,60m	7H	
<u>72</u>	NH 12,91s,br	1H	$[\text{D}_6]$ -DMSO
	Ph 7,44m	5H	
	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ 5,50/5,23m	2H a)	
	CH_M 4,75m	1H a)	

Fortsetzung von Tab. 27.

Verb.	δ (^1H) ppm		$ ^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) $ Hz	Lösungsmittel
<u>73</u>	NH	11,55s,br 1H		$[\text{D}_6]$ -Aceton
	Ph	7,49m 10H		
	O-CH	6,27d 1H	7,0	
	N-CH	5,67d 1H	7,0	
<u>74</u>	NH	11,16/11,35br 1H		$[\text{D}_6]$ -Aceton
	O-CH	5,40/5,51/5,54m 5,65/5,72/5,83 1H		
	C(O)-CH ₃	2,43/2,44/2,45s 2,46 3H		
	(CH ₃) ₂	1,78/1,82/1,87s 1,89 3H		
		1,44/1,49/1,52s 3H		
<u>75</u>	NH	11,01/11,26br 1H		$[\text{D}_6]$ -Aceton
	O-CH	5,49-5,64 ^{c)} 1H		
	COOCH ₂ CH ₃	4,38q ^{d)} 2H	7,0	
	COOCH ₂ CH ₃	1,35t 3H	7,0	
	(CH ₃) ₂	1,80s 3H		
		1,56s 3H		
<u>78</u>	NH	9,20/9,34br 1H		CDCl_3
	O-CH	4,83m,br 1H		
	N-CH	4,12m,br 1H		
	(CH ₃) oxim	2,24s 12H		
	O-CH-CH ₃	1,17d 3H	5,8	
	N-CH-CH ₃	1,02d 3H	5,8	
<u>79</u>	NH	9,46s 1H		
	CH ₂	4,11/4,20s 2H		
	(CH ₃) oxim	2,23s 12H		
	(CH ₃) ₂	1,16/1,10s 6H		

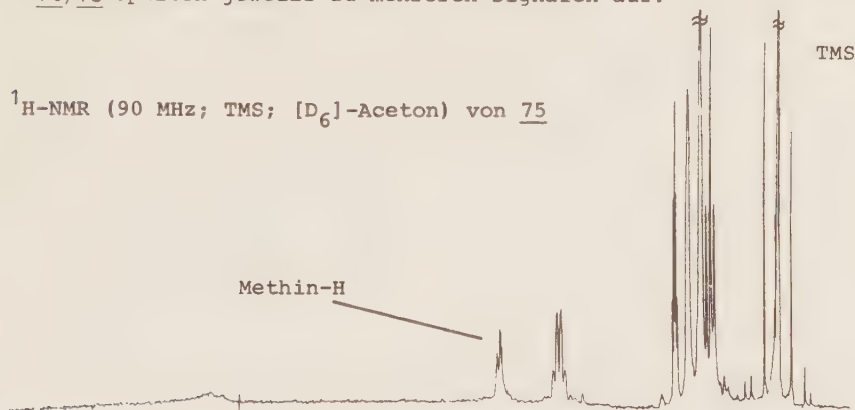
a) schlecht aufgelöst

b) int. Standard

c) sieben Signale d) siehe Text

Befund sind vermutlich cis/trans-Isomere, "regiochemische" Isomere (Angriff des Cyanostickstoffatoms sowohl am höher wie auch am weniger substituierten Kohlenstoffatom des Epoxides ¹²²⁾) und RR(SS), RS(SR) Isomere (durch das chirale C-Atom); theoretisch ergäbe dies eine Zahl von 12 geometrischen Isomeren. Auch die Protonen der zwei Methylgruppen in 74/75 spalten jeweils zu mehreren Signalen auf.

¹H-NMR (90 MHz; TMS; [D₆]-Aceton) von 75



Letztendlich liefern sichere Beweise für das Auftreten von Isomeren die ¹³C-NMR-Spektren von 62, 68 und 74. Im Spektrum von 62 sehen wir eindeutig den doppelten Satz von ¹³C-NMR-Signalen etwa im Verhältnis 1:2, der einmal durch den Angriff am höher und einmal am weniger substituierten Kohlenstoffatom resultiert; hier zeigte auch das ¹H-NMR-Spektrum eine geringe Aufspaltung des CH₂-Signals. Ähnliche Beobachtungen machte auch Fehlhammer ¹²²⁾ zur Entstehung von "regiochemischen" Isomeren.

Im ¹³C-NMR-Spektrum finden wir für das Carben-C-Atom in 68 sechs Resonanzsignale (Bruker 360 MHz NMR-Gerät), für 74 6-7 Peaks im Bereich von 162,3-165,7 bzw. 165,4-167,0 ppm.

Die beiden Komplexe liegen demnach als Gemische mehrerer isomerer Formen vor.

Die sehr viel größere Aussagekraft von Spektren, die an NMR-Geräten mit hoher Magnetfeldstärke aufgenommen werden, wird am Beispiel von 68 verdeutlicht. Eine Probe dieser Substanz wird an drei verschiedenen Geräten (90 MHz, 200 MHz, 360 MHz) für ein ^{13}C -NMR-Spektrum vermessen; während am 90 MHz-Gerät für die beiden äquivalenten Methylgruppen- ^{13}C -Atome nur ein einziges scharfes Signal erkennbar ist, tritt bei der Erhöhung der Magnetfeldstärke (200 MHz-Gerät) bereits eine Verbreiterung des Signals auf und bei einer Messung am 360 MHz-Gerät kann deutlich eine Aufspaltung dieses Signals in fünf Peaks festgestellt werden.

Die Lage der Carben- ^{13}C -Resonanzen ist merklich zu höherem Feld verschoben im Vergleich zu anderen Oxazolidin-2-yliden-Komplexen mit Metallatomen in weniger hohen Oxidationszahlen (144, 148). Auch im $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$ liegt die ^{13}C -Resonanz mit 84,7 ppm um etwa 40 ppm mehr in den Hochfeldbereich verschoben als das entsprechende Signal im $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ (177). Durch die hohe Ladung des Zentralatoms nimmt die σ -Donorstärke (= trans-Einfluß) des koordinierten Liganden zu und das ^{13}C -Carbenatom ist damit besser abgeschirmt. Der starke Hochfeldshift für das Carben-C-Atom in 68 ($\delta(^{13}\text{C})$ -Carben ~ 163 ppm) kann durch ein starkes Absenken der Energie der π -Carbenorbitale (bzw. Anheben des π^* -Orbitals) und eine daraus resultierende große HOMO-LUMO-Energiedifferenz (ΔE_{ij})^{*)} erklärt werden (159). Da die chemische Verschiebung höherer Kerne (z.B. ^{13}C -Kerne) in erster Linie durch die paramagnetische Abschirmungskonstante σ_{para} bestimmt wird, die sich umgekehrt proportional zu ΔE_{ij} verhält, findet man bei einer großen HOMO-LUMO-Differenz kleine chemische Verschiebungen; bei kleinen ΔE_{ij} -Werten, wie in Komplexen mit Metallen in niedriger Oxidationsstufe, treten hingegen große δ -Werte auf (vgl. $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{OMe})(\text{Me})$ $\delta(^{13}\text{C}\text{-Carben}) = 355$ ppm).

*) $\Delta E_{ij} = E_j(\text{leere Orbitale}) - E_i(\text{besetzte Orbitale})$

Tab. 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte bezogen auf das Lösungsmittel als int. Standard)

Verb.	(Carben) C	O-CR ₂	NHCR' ₂	Sonstige	Lösungs- mittel	Lit.
Pt(CN) ₆ ²⁻				CN 84,7 [808] a)	D ₂ O ^{d)}	177
Pt(CNH-CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄ ²⁺	198,9 [963,1] a)	82,5 ^{b)}	51,1 ^{c)}	CH ₃ 21,1	D ₂ O ^{d)}	144
(OC) ₄ BrRe(CNHCH ₂ CH ₂ O)	208,2	73,2	45,6	CO 188,6 186,1 185,1	CD ₃ CN	156
68 + Isomere e)	162,3- 165,7 [676- 776] a)	82,9- 83,6 ^{f)}	62,9- 63,3 ^{f)}	CN 81,7 83,7 [] [] ^{a)} (CH ₃) ₂ 25,5- 26,0	[D ₆]-DMSO	diese Arbeit
74 + Isomere e)	165,4- 166,7 [680- 770] a)	95,0br	67,5br	CN 83,1/ 84,4 [798] [816] a) (CH ₃) ₂ 22,9- 28,3 C=O 201,1- 202,5	[D ₆]-Aceton	diese Arbeit

a) $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ [Hz] b) $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})=35,4$ Hz c) $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})=27,0$ Hz

d) TMS als int. Standard e) siehe Text f) $^3\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ nicht beob.

Ein tiefliegendes Carben-C-LUMO in diesem Chrom-Komplex läßt auch den nucleophilen Angriff an diesem Carben-C-Atom verstehen.

Für $\text{Pt}(\overline{\text{CNHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}})_4$ wird eine Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ von 963,1 Hz genannt ¹⁴⁴). Die niedrigeren Werte von 676 bzw. 680 Hz in 68 bzw. 74 sind vermutlich den trans-Isomeren (hier stehen die beiden starken σ -Donorliganden trans zueinander), die höheren Werte (770-778 Hz) den cis-Isomeren (der etwas schwächere σ -Donorligand Cyanid steht trans zum Carbenliganden) zuzuordnen. Die weiteren Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können durch Vergleiche mit Literaturdaten ^{144,148}) den $\text{O}-\underline{\text{CR}}_2$ - und den $\text{NH}-\underline{\text{CR}}_2$ -Gruppierungen zugeteilt werden. Die deutliche Verbreiterung des dem Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom (63 ppm/67 ppm) kann als zusätzliche Hilfe bei der Zuordnung gesehen werden.

Weshalb nun endet bei den Komplexen 64 und 65 die Reaktion mit Cyclopenten- und Cyclohexanoxid beim β -Hydroxyisonitril-Komplex, während mit den monocyclischen Epoxiden die Carbencyclisierung zu beobachten ist? Epoxide werden bekanntlich unter Inversion der Konfiguration durch Angriff an einem der Kohlenstoffatome geöffnet. Bei Cyclopenten- und Cyclohexanoxid kann dies unter trans-diäquatorialer oder trans-diaxialer Ringöffnung erfolgen. Beobachtet wird aber ausschließlich eine trans-diaxiale Öffnung ¹⁶⁰). Sterische Hinderungsgründe stehen nun einem intramolekularen nucleophilen Angriff an der Isonitrilfunktion bei Einsatz der bicyclischen Epoxide im Wege. Setzt man dagegen größere Ringsysteme wie Cyclododecenoxid ein, so erhalten wir wieder einen Oxazolidin-

komplex 76. Es erfolgt ebenfalls zunächst eine trans-diaxiale Öffnung des Epoxids, jedoch ist der Zwölfring recht flexibel und kann so eine sterisch günstige Konstellation für einen intramolekularen Angriff zum Carbenliganden erreichen.

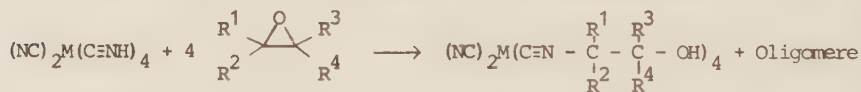
Unübersichtlich reagieren bicyclische Epoxide mit der Hexacyanoplatin(IV)-Säure (66) im Gegensatz zur Dicyanogold(I)-Säure (60). Während mit letzterer wohldefinierte β -Hydroxyisocyanid-Komplexe resultieren, erhalten wir aus 66 mit Cyclopentenoxid ein unklares Ergebnis. Neben den $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{CNR})$ -, $\nu(\text{CN})$ -Banden im IR-Spektrum dieser - wie erwähnt - intensiv purpurfarbenen Feststoffe, die einen β -Hydroxyisocyanid-Komplex vermuten lassen, tritt eine Bande mittlerer Intensität bei 1743 cm^{-1} auf. Eine plausible Erklärung wäre, daß die freie Hydroxygruppe im Isocyanidliganden - eine Cyclisierung ist aus sterischen Gründen nicht möglich - das Platin(IV)-Atom partiell reduziert und sie selbst zur Ketofunktion oxidiert wird. Daß Gemische vorliegen, zeigt das Auftreten von fünf $\nu(\text{CNR})/\nu(\text{CN})$ -Banden.

Erfolgreich verläuft die Umsetzung von 1,1-Dimethyloxiran mit trans-Dicyano-bis(dimethylglyoximato)cobalt(III)-Säure $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (77) zu 78. Beweise liefern hier neben der Elementaranalyse das IR-Spektrum mit nur einer $\nu(\text{CN})$ -Bande und der charakteristischen $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ bei 1563 cm^{-1} (die $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ ist durch die $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{O})$ -Bande verdeckt) und das ^1H -NMR-Spektrum mit einem breiten N-H-Signal bei 9,5 ppm. Daß "regiochemische" Isomere entstanden sind, zeigen die aufgespaltenen Resonanzen für die Methylen- und die Methylprotonen. Ein Gemisch aus Oxazolidin- und β -Hydroxyisonitril-Komplex ergibt die Reaktion von 79 mit trans-2,3-Epoxybutan, wie aus dem IR-Spektrum, das eine $\nu(\text{CNR})$ -Bande bei 2185 cm^{-1} und eine $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2135 cm^{-1} aufweist, ersichtlich wird; zum anderen spricht die intensive Schwingung bei 1560 cm^{-1} und das N-H-Signal bei 9,2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum auch für die Anwesenheit einer Carbenfunktion.

Ähnliche Komplexe wurden von Beck und Fehlhammer aus $[\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{PPh}_3]$ und β -Hydroxyisonitril erhalten; sie ordneten aber unter Vorbehalt die $\nu_{\text{as}}(\text{N-C-O})$ -Schwingung einer Bande bei 1488 cm^{-1} zu 161).

7.4. Umsetzungen von Hexacyanometall(II)säuren ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) mit Epoxiden

Die Reaktionen von $\text{H}_4\text{M}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) (81,82,83) wurden mit verschiedenen Epoxiden durchgeführt. Die Hexacyanometall(II)säuren werden in CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder n-Pentan vorgelegt und zu dieser Suspension gibt man das Epoxid bei -78°C (Propenoxid, Cyclohexenoxid) oder bei Raumtemperatur (Styroloxid, Stilbenoxid). Die Elementaranalysen zeigen, daß pro CNH-Gruppe nicht nur ein Epoxidmolekül addiert wird, sondern durchschnittlich enthalten die Produkte fünf bis sechs Ethyleneinheiten auf eine Hexacyanometalleinheit. Bekanntlich polymerisieren Epoxide im Sauren rasch zu Polyethylenethern.



81 $\text{M} = \text{Fe}$

82 $\text{M} = \text{Ru}$

83 $\text{M} = \text{Os}$

84 $\text{M} = \text{Fe}; \text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

85 $\text{M} = \text{Fe}; \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$

86 $\text{M} = \text{Fe}; \text{R}^1, \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_4; \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$

87 $\text{M} = \text{Ru}; \text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

88 $\text{M} = \text{Os}; \text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

Das freie, vollkommen symmetrisch gebaute Ion $[M(CN)_6]^{4-}$ gehört zur Punktgruppe O_h . Das IR-Spektrum zeigt daher nur eine $\nu(C\equiv N)$ -Bande bei etwa 2030 cm^{-1} . Die komplexen Säuren hingegen weisen stets zwei um ca. $40\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ höherliegende $C\equiv N$ -Frequenzen auf ^{30b)}. Aus Neutronenbeugungsuntersuchungen ^{30c)} geht hervor, daß im Molekülverband zwei verschiedene, nicht äquivalente, dissymmetrische und gewinkelte Wasserstoff-Brückenbindungen auftreten. Im $(NC)_2M(CNH)_4^-$ System können sich die freien CN-Gruppen in cis- oder trans-Position anordnen. Da bei der cis-Stellung (Punktgruppe C_{2v}) alle sechs CN-Schwingungen IR-aktiv sind, muß die trans-Form (Ψ - D_{4h} -Punktgruppe) mit nur zwei IR-aktiven CN-Valenzschwingungen vorliegen ^{30b)}.

Bei Reaktionen mit Epoxiden erfolgt eine Addition nur an vier CN-Gruppen. Die Ψ - D_{4h} -Symmetrie ändert sich dann nicht, und es ist ein analoges Bandenmuster im Bereich der $\nu(C\equiv N)$ -Frequenz zu erwarten. Dies wird auch bestätigt, denn in allen Verbindungen 84-88 treten je zwei Absorptionen bei ca. $2150\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ und $2090\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ auf.

Im Gegensatz zu den Gold- und Platinverbindungen 61-63 und 67-76 treten bei den Verbindungen 84-88 keine Banden im Bereich von $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ auf. Carbenkomplexe können in diesem Fall eindeutig ausgeschlossen werden. Ob es nun eine spezielle Eigenschaft der komplexen Säuren $H_4M(CN)_6$ ist, aus sterischen Gründen keine Ringbildung zum Carben-Liganden einzugehen, oder ob die Ursache die polymeren Liganden sind, bleibt ungeklärt.

Vergleichen wir die charakteristischen IR-Daten von 84-88 mit denen anderer offenkettiger Hydroxyisocyanid-Komplexe,

Tab. 29. IR-Absorptionen cm^{-1} von 84-92 (in KBr)

Verb.	ν (OH)	ν (C-H)	ν (CNR)	Sonstige
<u>84</u>	3360s,br	3060m/3030w/2920m 2860w	2160s,2085s	
<u>85</u>	3380s,br	3060m/3030m/2910w	2150s,2095s	
<u>86</u>	3360s,br	2970m/2930m/2890w	2160s,2085s	
<u>87</u>	3240-3400s,br	3060m/3030w/2920m 2860w	2150s,2090s	
<u>88</u>	3400s,br	3060m/3030w/2920m 2060w	2145s,2100s	
<u>89</u>	3380s,br	3070w/2975m/2930w 2860w	2142ssh	1055s,br ν (BF_4)
<u>90</u>	3390s,br	3055w/3030w/2920w	2152ssh	1055s,br ν (BF_4)
<u>91</u>	3420m,br	3055m/2925s/2855m	2120s	1050s,br ν (BF_4)
<u>92</u>	3420m,br	3050m/2922s/2850m	2115s	1046s,br ν (BF_4)

so stellen wir eine gute Übereinstimmung fest ⁸⁶⁾. Die typischen Banden $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{M-C})$ ändern sich bei der Polymerisation nicht. Die Verbindung $(\text{OC})_5\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ¹²²⁾ zeigt ähnliche Bandenlagen $\nu(\text{OH}) = 3320 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CNR}) = 2178 \text{ cm}^{-1}$

Im Massenspektrum wird $[\text{Fe-C}\equiv\text{N-CHPh-CH}_2\text{O}]^+$ -Fragment als Ion mit der größten Masse gefunden. Bemerkenswert sind die Massen $m/z = 200$ bzw. $m/2z = 100$, die für ein Fragment mit einer Fe-C- σ -Bindung und einem 6π -Aromaten (Oxazol) sprechen.

Tab. 30. Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von 84

m/z	Ion	rel. Int. [%]
202	$[\text{Fe-C}\equiv\text{N-CHPh-CH}_2\text{-O}]^+$	100
200	$[\text{Fe-C}\equiv\text{N-PhC=CH-O}]^+$	52,2
147	$[\text{C}\equiv\text{N-CHPh-CH}_2\text{-O}]^+$	29,2
129	$[\text{C}\equiv\text{N-PhC=CH}]^+$	7,1
117	$[\text{C}\equiv\text{N-CHPh}]^+$	56,5
100	$[\text{Fe-C}\equiv\text{N-PhC=CH-O}]^{2+}$	16,0
91	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$	42,8

HPLC-Analyse von 84

Da die Substanz 84 in einem Methanol/Wassergemisch sehr gut löslich ist, bietet sich die Substanzauftrennung mittels HPLC an. Zunächst wurden eine Reihe von Vorversuchen mit Dünnschicht- und Säulenchromatographie an Kieselgel oder neutralem Aluminiumoxid durchgeführt, doch erwiesen sich diese Methoden als wenig günstig:

- Verbindung 84 ist aufgrund seiner vier Hydroxylgruppen sehr polar und damit wird der R_f -Wert an SiO_2 oder Al_2O_3 sehr klein.
- Die Detektion bereitet bei der Säulenchromatographie Schwierigkeiten, da die Komponenten von 84 nicht im sichtbaren Bereich absorbieren.

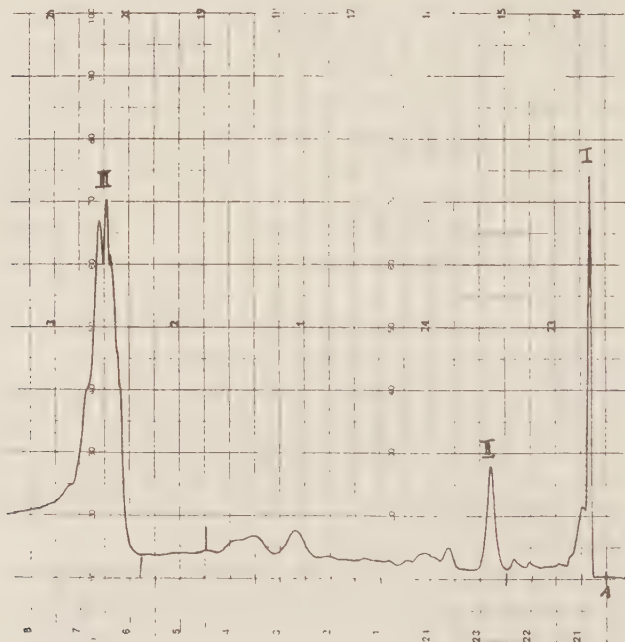
c) Eine Auftrennung von 84 mittels DC konnte trotz zahlreicher Variationen der Lösungsmittel nicht erzielt werden.

Die Methode der HPLC-Analyse bringt nun große Vorteile mit sich:

- a) Die Säulen für HPLC sind sehr dicht und gleichmäßig gepackt.
- b) Es kann mit "reversed Phases", das sind Absorbentien, deren Si-O-Gruppen mit einem C-18-Kohlenwasserstoff verethert sind ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$), gearbeitet werden. So wird Kieselgel zu einer lipophilen stationären Phase, die sich gut zur Trennung von polaren Substanzen (große R_F -Werte) eignet.
- c) Die Trennleistung an den sehr dicht gepackten Säulen wird um ein Vielfaches gegenüber der herkömmlichen Säulenchromatographie gesteigert.

Chromatogramm von 84 auf einer semipräparativen Reversed-Phase-Säule. Fließmittel ist ein Gemisch von $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 70 : 30$.

Detektion bei 260 nm.



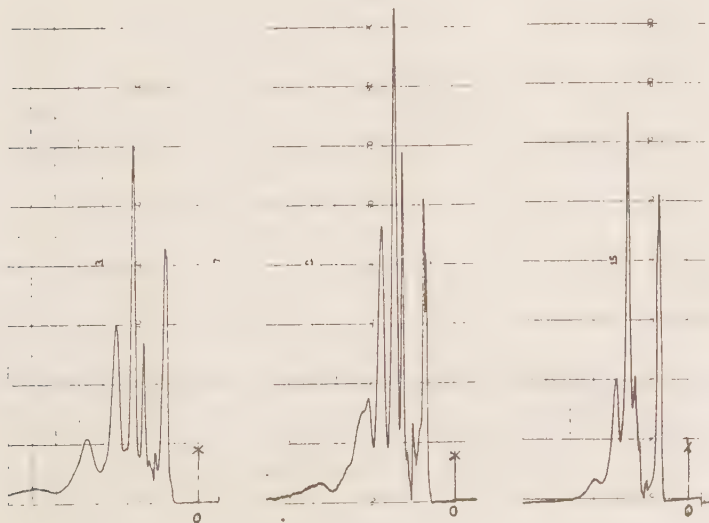
Das Chromatogramm zeigt zunächst, daß 84 ein Gemisch zahlreicher Verbindungen ist. Für die gesuchte Verbindung $(\text{NC})_2\text{Fe}(\text{CN-CHPh-CH}_2\text{OH})_4$ erwarten wir wegen der vier hydrophilen OH-Gruppen pro Molekül und der hydrophoben Reserved-Phase eine kurze Retentionszeit. Es treten zwar zwei Peaks bei kürzeren Retentionszeiten auf (vgl. Abb. I: 2,6 min; II: 5,5 min), jedoch mit geringem Flächenanteil. Die Hauptfraktion III wird erst nach 19,6 min eluiert.

Der Versuch, Peak I und II über eine semipräperative Säule anzureichern, erbrachte nicht den gewünschten Erfolg, da auch nach 10tägiger Einspritzleistung noch keine brauchbaren Ausbeuten erzielt wurden. Das Problem hierbei ist, daß pro Einspritzung nur maximal 1 mg Substanz auf die Säule getragen werden kann. Bei größeren Mengen erfolgt keine ausreichende Trennung mehr.

Interessant ist der Vergleich der Chromatogramme, die von Substanzen verschiedener zu 84 führenden Ansätzen aufgenommen wurden; jeder Peak ist reproduzierbar bei identischer Retentionszeit zu finden.

Sogar bei HPLC-Analysen von 87 und 88 erhalten wir das gleiche Peakmuster; in diesen beiden Fällen jedoch mit geringfügig veränderten Retentionszeiten (Abb.).

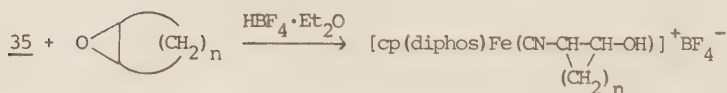
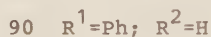
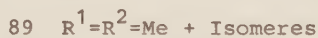
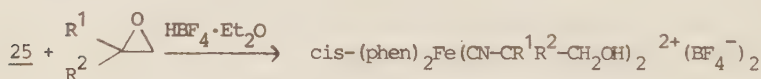
Abb. Vergleich der Chromatogramme von 84, 87 und 88; die Trennung erfolgte auf einer analytischen C-18-Reversed-Phase-Säule.



Daraus kann man schließen, daß zwar kein einheitlicher Polymerisationsgrad an den Liganden vorliegt, jedoch unter gleichen Reaktionsbedingungen immer identische Gemische von Oligomeren entstehen. Man kann die Formel $(\text{NC})_2\text{M} [\text{CN}(\text{CHPh}-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CHPh}-\text{CH}_2\text{OH}]_4$ $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ aufstellen.

7.5. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit Epoxiden

Die Cyanometallkomplexe $(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$ (25) und $\text{cp}(\text{diphos})\text{Fe}(\text{CN})$ (35) reagieren mit Epoxiden und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Methylenchlorid zu β -Hydroxyisonitril-Komplexen. Dazu werden die Epoxide sehr langsam zu einer Lösung oder Suspension vom Metallcyanid und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ getropft, um eine Polymerisation der Epoxide möglichst zu minimalisieren. Mit 1,1-Dimethyloxiran und Styroloxid führen Reaktionen mit 25 zum Erfolg (89,90), mit den bicyclischen Epoxiden Cyclooctenoxid und Cyclododecenoxid und mit 35 erhalten wir analoge Komplexe, wie sie Davies ⁸⁵⁾ gefunden hat.



Auffallend im IR-Spektrum dieser Komplexe 86-89 ist das Fehlen der "Carbenbanden"; stattdessen finden wir $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen bei knapp 3400 cm^{-1} und Isonitril-Banden bei

2142 cm^{-1} (89), 2152 cm^{-1} (90), 2120 cm^{-1} (91) und 2115 cm^{-1} (92) vor; dies bedeutet, daß keine intramolekulare Cyclisierung zum Oxyzolidin-2-ylid-Liganden stattgefunden hat, sondern die offenkettigen β -Hydroxyisonitril-Liganden vorliegen. Dieser Befund kann mit der fehlenden elektronischen Voraussetzung, einer Aktivierung der Cyanogruppe, erklärt werden. Fehlhammer et al.⁸⁶⁾ fanden, daß bei Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ mit β -Hydroxyisonitril ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) oder von $\text{M}(\text{CO})_5 (\text{CNH})$ mit Epoxiden¹²²⁾ keine Carbenbildung zu beobachten ist. Auch wir konnten feststellen, daß eine Cyclisierung zum Fünfring nur dann erfolgt, wenn die $\Delta\nu(\text{CNR})$ -Werte über 60 cm^{-1} liegen ($\Delta\nu(\text{CNR}) = \nu(\text{CNR})_{\text{koord.}} - \nu(\text{CNR})_{\text{frei}}$). Wenn wir davon ausgehen, daß die β -Hydroxyisonitrile, die von uns am Komplex erzeugt werden, im freien Zustand ähnliche Werte für die $\nu(\text{CNR})$ -Schwingungen zeigen, wie die im freien Zustand synthetisierten Isonitrile von Fehlhammer ($\nu(\text{CNR}) = 2140\text{--}2153 \text{ cm}^{-1}$), dann ergeben sich für 89 und 90 ein $\Delta\nu(\text{CNR}) \sim 0 \text{ cm}^{-1}$ und für 91 und 92 sogar negative Werte $\Delta\nu(\text{CNR}) = -30 \text{ cm}^{-1}$.

7.6. Bemerkungen zum Mechanismus und zur Regiochemie der

Epoxidringöffnung

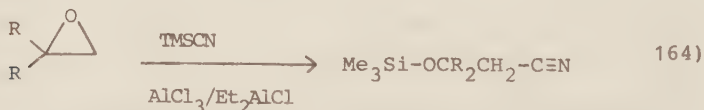
Die Regiochemie der Ringöffnungsreaktionen von unsymmetrisch substituierten Epoxiden mit Nucleophilen ist stark davon abhängig, ob das Epoxid in neutraler Form oder in einer durch Protonen oder Lewis-Säuren aktivierten Form vorliegt. Während im basischen oder neutralen Milieu das Nucleophil ausschließlich und eindeutig am weniger substituierten Kohlenstoffatom angreift - hier kann man tatsächlich von

einem S_N2 -Mechanismus sprechen - , liegen die Verhältnisse bei Reaktionen im sauren Milieu mit aktivierten Epoxiden nicht so klar. Hier werden teils Gemische aus "normalen" (= Angriff am weniger substituierten C-Atom) und "anormalen" (= Angriff am höher substituierten C-Atom) Produkten erhalten, teils aber vollzieht sich der Angriff auch eindeutig "normal" oder "anormal".

Das Verhältnis von "normalen" zu "anormalen" Produkt läßt sich dann durch die Einflüsse von sterischen und elektronischen Faktoren am Epoxidring erklären, aber auch die Stärke des eintretenden Nucleophils muß beachtet werden ¹⁶²⁾. Einige Beispiele aus der Literatur sollen zum besseren Verständnis der Regiochemie beitragen. Bekanntlich liegt Trimethylsilylcyanid (TMSCN) im Gleichgewicht mit der Isocyanidform vor:



Läßt man nun TMSCN in Anwesenheit von Lewis-Säuren auf unterschiedlich substituierte Epoxide einwirken, so stellt man bei Zugabe von AlCl_3 oder Et_2AlCl eindeutig den Angriff des Kohlenstoffendes vom Cyanid am "normalen" C-Atom des Epoxides fest, während mit ZnCl_2 oder ZnI_2 als Lewis-Säure das Stickstoffende des ambidenten Nucleophils am "anormalen" C-Atom angreift:



Nach dem HSAB-Prinzip könnte eine Erklärung für die unterschiedlichen Reaktionen darin bestehen, daß der relativ harte Stickstoff des Cyanids mit dem harten Al^{3+} -Ion komplexiert (Et_2AlNC) und der weichere, nucleophilere Kohlenstoff am relativ weichen, weniger substituierten Kohlenstoffatom des Epoxides angreift. Im Gegensatz dazu komplexiert das weichere Zn^{2+} -Ion mit Cyanid über das Kohlenstoffende (ClZnCN) und der härtere Stickstoff addiert sich dann an das höher substituierte Kohlenstoffatom ^{135,165}).

Eindeutige regiochemische Ergebnisse werden auch von Danzer ¹⁶⁶) erhalten, dessen stark nucleophile Carbonylmetallate immer am "normalen" C-Atom angreifen. Daß auch die Nucleophilie von Cyanopentacarbonylchromat oder -pentacarbonylwolframmat (aus $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNH}$) am Cyanostickstoff relativ bedeutend sein muß, beweist die eindeutige Bildung der "normalen" Produkte nach der Ringöffnungsreaktion von Epoxiden des Typs $\text{RCH}-\overline{\text{CH}_2\text{O}}$ ¹²²). Bei der Reaktion mit 1,1-Dimethyloxiran entsteht zusätzlich zu 25 % das "anormale" Produkt. Eine sehr viel geringere Nucleophilie und eine damit verbundene größere Härte der Cyanostickstoffatome in der Hexacyanoplatin(IV)-Säure und eine Säurestärke, die denen von Mineralsäuren fast gleich kommt, läßt das Auftreten von Gemischen aus "normalen" und "anormalen" Produkten verstehen; diese Eigenschaften stehen einer Regiospezifität, wie analog auch bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$ mit Epoxiden beobachtet wird, im Wege. Nur mit Phenyloxiran wird bei allen bisher untersuchten Reaktionen ein ausschließlicher Angriff am benzyllischen α -C-Atom (vgl. auch 63 und 72) beobachtet ^{42,122, 162,166}); der Grund dafür mag wohl in dem mesomeriestabili-

sierten Übergangszustand sowohl für den "A1-Typ" als auch für den "A2-Typ" - Begriffe wie S_N1/S_N2 sollen bei Reaktionen an aktivierten Epoxiden vermieden werden ¹⁶²⁾ - zu suchen sein.

7.7. Röntgenstrukturanalysen von 63 und 68

(Durchgeführt von Dr. U. Nagel und M. Steinmann)

Die M-C_{carben} - und die M-L-Bindung

Der Au-C(1)-Abstand in 63 beträgt 2,019(11) Å und ist damit identisch mit dem Metall-Carben-Abstand in $\{[(\text{trans-}, \text{trans-} \text{pCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}]_2\text{Au}\}^+\text{BF}_4^-$ (2,02(1) Å ¹⁶⁷⁾, in $\text{ClAu}[\text{C}(\text{Ph})(\text{NMe}_2)]$ (2,02(3) Å ¹⁶⁸⁾ und in anderen Komplexen, in denen eine Au-C(sp²)-Bindung transständig zu einem Ph₃P-Liganden sich befindet, z.B. in $\text{Ph}_3\text{P-Au-C}(\text{OEt})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-p-Me}$ (2,012-2,056(16) Å ¹⁶⁷⁾. Gerade der Vergleich mit dem zuletzt aufgeführten Beispiel zeigt, daß in 63 zwischen Au und C(Carben) kaum ein Doppelbindungsanteil anzutreffen ist. Mössbauer-Daten lassen sogar auf eine völlige Abwesenheit jeglicher π -Bindungsanteile schließen ¹⁶⁷⁾. Wenn der Au-C(1)-Abstand im Isonitrilkomplex NC-Au-CNMe mit 1,98(5) Å ¹⁶⁹⁾ etwas kürzer ist als in 63, so ist dies vielleicht ein Hinweis auf eine etwas größere π -Acidität des Isonitrilliganden, während der Carbenligand doch als reiner σ -Donor anzusehen ist.

Der Gold-Kohlenstoff-Abstand in linearen Gold(I)-Komplexen reagiert sehr empfindlich auf die Natur des transständigen Liganden und er gestattet in L-Au-CN (L = CNMe ¹⁶⁹⁾, L = PPh₃ ¹⁷⁰⁾ und L = Carben) auf den trans-Einfluß der Liganden L rückzuschließen.

Tab. 31.	L - Au - CN	d(Au - CN) Å
	L = PPh ₃	1,85(4)
	L = CNMe	2,01(4)
	L = Oxazolidin- -2-yliden	2,02(1)

Der trans-Einfluß des Carbenliganden kann in etwa mit dem des Isocyanidliganden verglichen werden, ist aber merklich stärker als der des Triphenylphosphanliganden.

Von Platin(IV)-Carbenkomplexen ist bisher als einzige Struktur nur die von $[\text{PtCl}_2\{\text{C}(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3\text{NH})(\text{NHMe})\}(\text{PET}_3)_2]\text{ClO}_4$ bekannt ¹⁷¹⁾. Der Pt-C(Carben)-Abstand beträgt in dieser Verbindung 1,973(11) Å und ist damit um etwa 0,08 Å kürzer als in 68. In diesem Beispiel macht sich somit der stärkere trans-Einfluß vom Cyanidliganden im Vergleich zum Chlorid bemerkbar (vgl. auch den ähnlich kurzen Pt-C(Carben)-Abstand in $\text{cis}-[\text{PtCl}_2\{\text{C}(\text{OEt})(\text{NHPh})\}(\text{PET}_3)]$ von 1,98(2) Å ¹⁷²⁾). Der Vergleich zwischen den Pt-C-Bindungslängen in Pt(IV)-Komplexen mit CH₃- oder Ph-Liganden (es liegen reine Einfachbindungen mit 2,054 Å bzw. 2,034 Å vor) und in 68 läßt das Fehlen eines π-Rückbindungsanteils in der Pt-C(Carben)-Bindung deutlich werden ¹⁷¹⁾. Noch längere Pt-C(Carben)-Abstände finden wir nur in Komplexen mit zum Carbenliganden transständigen Methylgruppen: $[\text{Pt}(\text{Me})\{\text{C}(\text{Me})(\text{OMe})\}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (2,13(2) Å ¹⁷³⁾ und $[\text{Pt}(\text{Me})\{\text{C}(\text{Me})(\text{NMe}_2)\}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (2,08(1) Å ¹⁷⁴⁾). Der Grund hierfür ist der noch stärkere trans-Einfluß der Methyl-Gruppe im Vergleich zum Cyanid. Es läßt sich folgende Reihe nach steigendem trans-Einfluß aufstellen:



Der Oxazolidin-2-yliden-Ligand

Der Carbenring ist in beiden Strukturen - wie von Fehlhammer et al. in $\text{Pd}(\text{CN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O})_4^{2+}$ auch beobachtet wird ¹⁴⁴⁾ - praktisch planar. Bei 63 beträgt die Abweichung von der durch die Ringatome definierten besten Ebene $\pm 0,001 \text{ \AA}$, bei 68 $\pm 0,04 \text{ \AA}$. Das Goldatom liegt nur $0,013 \text{ \AA}$ über dieser Ebene; d.h. das Carben-Kohlenstoffatom besitzt trigonal planare Umgebung. Mit der Planarität der $\text{MC}(\text{N})\text{O}$ -Anordnung ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}$) geht damit eine gut ausgeprägte π -Elektronendelokalisierung $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ einher. Das Carben-C-Atom ist dabei wie in anderen Carbenkomplexen ¹⁵¹⁾ sp^2 -hybridisiert und die C-X ($\text{X} = \text{NH}, \text{O}$)-Abstände liegen zwischen den beobachteten Werten von Einfach- und Doppelbindungen. Einige Beispiele sollen dies nochmals verdeutlichen:

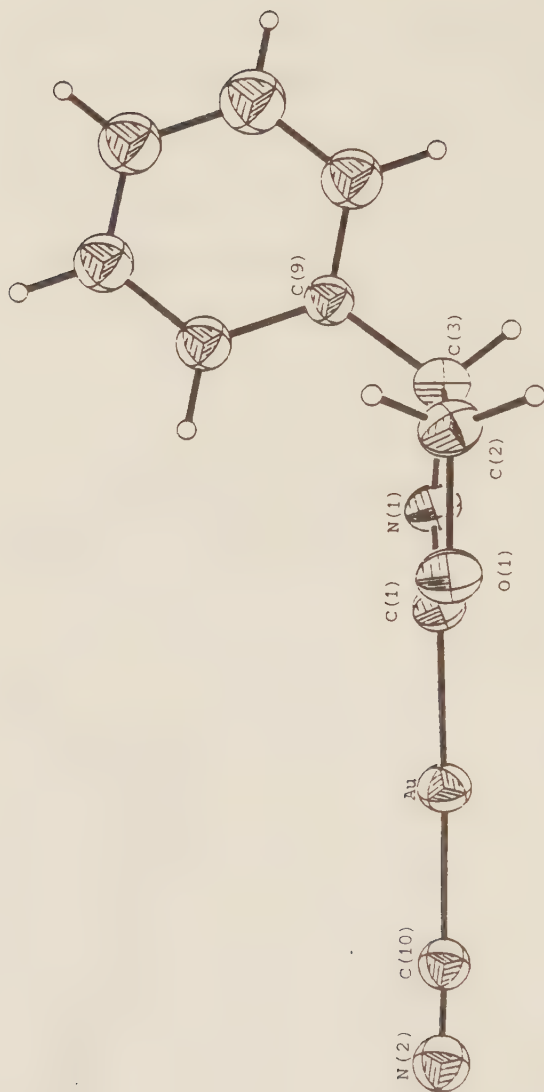
Tab. 32. Vergleichende Bindungsabstände

Beispiel	(C-N) $\overset{\circ}{\text{A}}$	(C-O) $\overset{\circ}{\text{A}}$	Lit.
(C-N)-Einfachbindung	1,47		167)
(C-O)-Einfachbindung		1,39	175)
$\text{Ph}_3\text{PAu}[\text{C}(\text{OMe})=\text{NAr}]$	1,225(12)	?	167)
$\text{ClAu}[\text{C}(\text{Ph})=\text{NMe}_2]$	1,27(4)		168)
$\{\text{Au}[\text{C}(\text{NHAr})_2]_2\}\text{BF}_4$	1,32-1,37(2)		167)
$\text{NCAu}[\text{CNHC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{O}]$	1,299(16)	1,329(13)	diese Arbeit
$[\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{C}(\text{OEt})(\text{NHPh})\}] (\text{PET}_3)$	1,32(3)	1,32(3)	172)
$[\text{Pt}\{\text{C}(\text{NHMe})_2\}_4]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2$	1,310(3)		176)
$[\text{Pd}(\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$	1,290	1,320	144)
$(\text{NC})_4\text{Pt}(\text{CNHOMeCH}_2\text{O})_2$	1,28(11)	1,32(11)	diese Arbeit

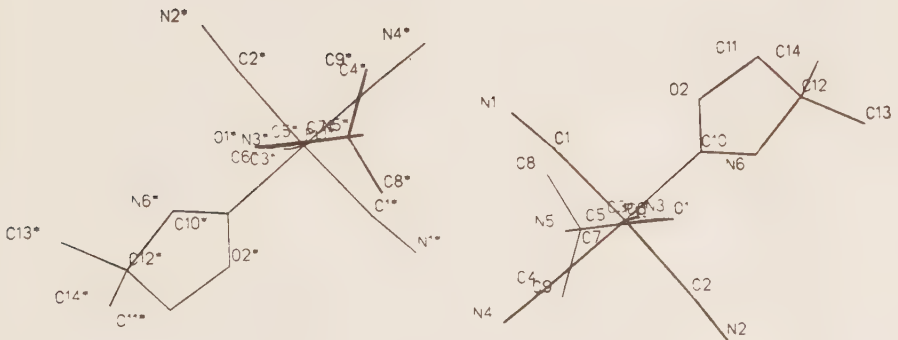
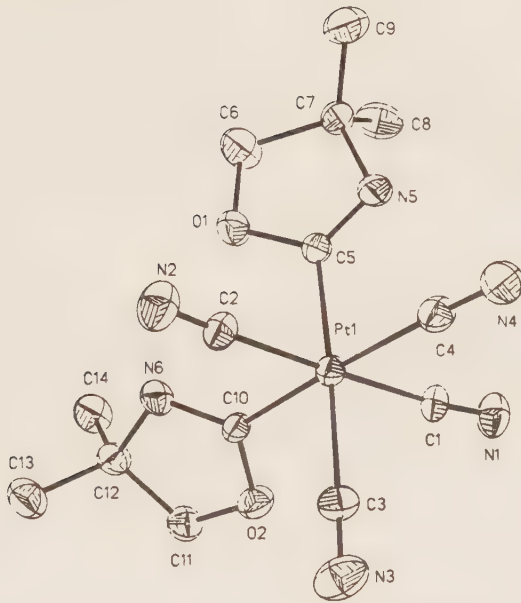
Die Geometrie um das Metall

In 63 ergibt sich mit $176,5(5)^\circ$ eine fast lineare $C(1)AuC(10)$ -Einheit, wie sie von Bonati in $\{Au[C(NHAr)_2]_2\}^+$ mit $177,4(7)^\circ$ gefunden wurde. Auch in 68 treffen wir einen Winkel von $177,4(4)^\circ$ für die analogen Struktureinheiten an. Für 68 erwarten wir - wie auch in $[PtCl_2\{C(Cl-C_6H_3NH)(NHMe)\}(PEt_3)_2]^+$ ¹⁷¹) - ein verzerrtes Oktaeder; dies bestätigen auch die Winkel $C(5)PtC(2)=89,6(4)^\circ$, $C(1)PtC(3)=92,0(4)^\circ$, $C(1)PtC(5)=90,1(4)^\circ$ und $C(5)PtC(10)=91,1(3)^\circ$.

Die Winkel der Struktureinheit (N-C-O) in 63 ($111,1(9)^\circ$) und in 68 ($112,4(7)^\circ$) stimmen gut überein mit denjenigen in $[Pd(CNHCH_2CH(Me)O)_4]^{2+}$ ($11,1(2)^\circ$) ¹⁴⁴). Die Normalen der jeweils am besten definierten Ebenen durch die Ringatome der beiden Carbenliganden schließen einen Winkel von $120,6^\circ$ ein.



Molekülstruktur von 63; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Molekülstruktur von 68; die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 33. Wichtigste Bindungslängen von 63 (Å)

Au-C(1)	2.019(11)	C(2)-C(3)	1.520(19)
Au-C(10)	2.003(12)	C(2)-O(1)	1.463(16)
C(1)-N(1)	1.299(16)	C(3)-N(1)	1.489(15)
C(1)-O(1)	1.329(13)	C(10)-N(2)	1.136(17)

Tab. 34. Wichtigste Bindungswinkel von 63 (°)

C(1)-Au-C(10)	176.5(5)	N(1)-C(1)-O(1)	111.1(9)
Au-C(1)-N(1)	129.9(8)	Au-C(10)-N(2)	177.7(13)
Au-C(1)-O(1)	118.9(9)		

Tab. 35. Wichtigste Bindungslängen von 68 (Å)

Pt(1)-C(1)	2.011(11)	C(3)-N(3)	1.101(15)
Pt(1)-C(2)	2.026(11)	C(4)-N(4)	1.130(14)
Pt(1)-C(3)	2.041(10)	C(5)-N(5)	1.262(11)
Pt(1)-C(4)	2.034(10)	C(5)-O(1)	1.344(11)
Pt(1)-C(5)	2.056(8)	N(5)-C(7)	1.502(12)
Pt(1)-C(10)	2.044(8)	O(1)-C(6)	1.475(14)
C(1)-N(1)	1.122(15)	C(6)-C(7)	1.535(15)
C(2)-N(2)	1.120(16)		

Tab. 36. Wichtigste Bindungswinkel von 68 (°)

C(1)-Pt(1)-C(2)	177.2(4)	C(4)-Pt(1)-C(10)	177.6(4)
C(1)-Pt(1)-C(3)	92.0(4)	Pt(1)-C(5)-N(5)	131.0(7)
C(1)-Pt(1)-C(5)	90.1(4)	Pt(1)-C(5)-O(1)	116.6(6)
C(3)-Pt(1)-C(5)	177.4(4)	N(5)-C(5)-O(1)	112.4(7)

8. Die Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von trans-

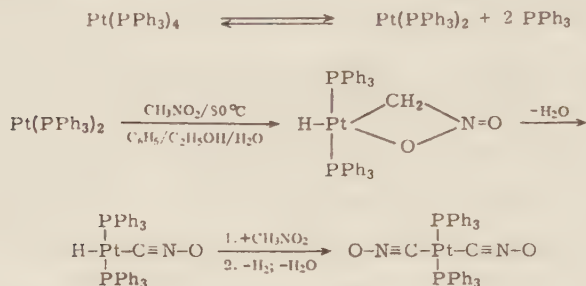
(Ph₃P)₂Pt(CNO)₂ (93)

Über umfassende Untersuchungen auf dem Gebiet der komplexen Metallfulminate wird von W. Beck et al. berichtet ¹⁷⁸⁾. In neuester Zeit wurden die Methoden zur Darstellung von Fulminat-Komplexen durch zwei neuartige Reaktionen bereichert. L.F. Dahl ¹⁷⁹⁾ beschreibt die Bildung μ^2 -verbrückter Fulminat-Komplexe ausgehend von $\text{*cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2$ und $\text{*cpMo}(\text{CO})_2(\text{NO})$, die $\text{*cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_4(\text{O})(\mu_3\text{-N})$ ergeben. Durch UV-Bestrahlung dieses Komplexes in CO-Atmosphäre entsteht der neue Fulminat-Komplex $\text{*cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_4(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-CNO})$ in 20% Ausbeute. Bos et al. berichten über die Synthese von $\text{Ph}_3\text{P-Au-CNO}$ aus $\text{Ph}_3\text{P-Au-NO}_3$, CH_2Cl_2 und CO; sie vermuten, daß aus CH_2Cl_2 und Ph_3PAuNO (durch Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ und CO) zunächst das Formoxim HC(Cl)=NOH als Zwischenstufe entsteht, die HCl abspaltet und die Knallsäure HCNO in situ freigesetzt wird. Diese reagiert dann mit $\text{Ph}_3\text{PAuNO}_3$ unter NO_3^- -Substitution zum Goldfulminat-Komplex $\text{Ph}_3\text{P-Au-CNO}$ ¹⁸⁰⁾.

Seit langem ist auch die Bildung einiger Metallfulminate aus Nitromethan durch Nef ¹⁸¹⁾ und Wöhler ¹⁸²⁾ bekannt. Organometallfulminate entstehen in einer Säure-Basenreaktion aus R-Hg-OH ¹⁸³⁾ bzw. aus $(\text{diphos})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ und CH_3NO_2 ¹⁸⁴⁾. Beck und Schorpp berichten über die oxidative Addition von Nitromethan an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁸⁵⁾ in einem polaren Medium ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{Benzol}/\text{CH}_3\text{NO}_3$ im Volumverhältnis 1:1:1:3). Die Acidität der sehr schwachen Säure Nitromethan wird unter diesen Bedingungen drastisch erhöht und damit der oxidative

*cp: Pentamethylcyclopentadienyl

Angriff erleichtert. Die Autoren formulieren folgenden Reaktionsweg:



Einen Nachteil weist jedoch diese Darstellungsmethode auf: der Platinfulminatkomplex 93 wird durch das freiwerdende Triphenylphosphan zu einem geringen Teil zum Cyanokomplex reduziert ¹⁸⁵⁾. Deshalb verwenden wir nun statt $\text{Pt(PPh}_3)_4$ den Ethylenkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$; eine Deoxygenierungsreaktion von 93 wird so vermieden und es gelingt, den reinen Komplex 93 gefahrlos zu synthetisieren.

Die IR-Daten von 93 stimmen gut mit den früher gefundenen Werten überein (FT-IR-Daten von 93: $\nu_{\text{S}}(\text{CNO}) = 1171$, $\nu_{\text{as}}(\text{CNO}) = 2183$, $2 \nu_{\text{S}}(\text{CNO}) = 2365 \text{ cm}^{-1}$ (in KBr)). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt entsprechend trans-Konfiguration ein Signal bei 13,12 ppm (75 %ige H_3PO_4 ext. Standard) mit einer Kopplungskonstanten von $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2286 \text{ Hz}$. Einen zusätzlich sicheren Beweis für den Bau von 93 soll eine Röntgenstrukturanalyse liefern. Bisher wurden nur die Fulminat-Komplexe $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CNO})_2]$ ¹⁸⁶⁾ und $\text{Ph}_3\text{P-Au-CNO}$ ¹⁸⁷⁾ röntgenographisch charakterisiert.

Die Bindungslängen im Fulminat-Liganden sind mit $\text{C}(37)-\text{N}(1) = 1,140(13) \text{ \AA}$ und $\text{N}(1)-\text{O}(1) = 1,267(13) \text{ \AA}$ denjenigen im Silberfulminat ($\text{C-N} = 1,16 \text{ \AA}$; $\text{N-O} = 1,25 \text{ \AA}$ ^{188a)}), in der Knall-

säure ($C-N = 1,17 \text{ \AA}$; $N-O = 1,20 \text{ \AA}$ ^{188b}) und in $[AsPh_4]$
 $[Au(CNO)_2]$ ($C-N = 1,10(3) \text{ \AA}$; $N-O = 1,25(2) \text{ \AA}$ ¹⁸⁶) sehr
 ähnlich. Die Platin-Kohlenstoff-Bindung ist in 93 mit
 $Pt-C(37) = 1,968(9) \text{ \AA}$ fast identisch mit der in $Ph_3P-Au-CNO$
 ($1,94 \text{ \AA}$); sie ist auch vergleichbar mit den $Pt-C$ -Abständen
 von $cis-[PtCl_2(CNPh)(PEt_3)]$ ($1,94(3) \text{ \AA}$ ¹⁸⁹) und von
 $cis-[PtCl_2\{C(OEt)NPh\}(PEt_3)]$ ($1,98(2) \text{ \AA}$ ¹⁷²). Aus diesen
 Vergleichsdaten wird ersichtlich, daß das Fulminat in erster
 Linie wie der Isocyanidligand und der Carbenligand in $Pt(II)$ -
 Komplexen als σ -Donor mit sehr geringem π -Rückbindungsan-
 teil fungiert. Bestätigt wird die Feststellung zusätzlich
 durch den kurzen $C-N$ -Abstand, der mit $1,140 \text{ \AA}$ einer Dreifach-
 bindung entspricht.

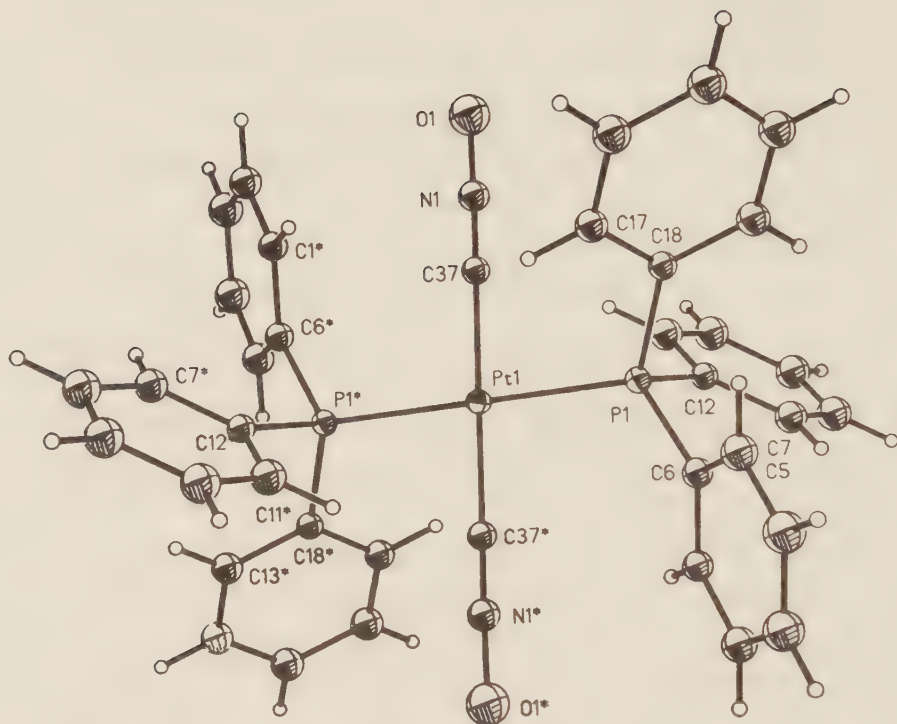
Praktisch vollkommen linear ist die Einheit $Pt-C(37)-N(1)-O(1)$
 (siehe Tab.). Überraschenderweise finden Bos et al. in
 $Ph_3P-Au-CNO$ für den $Au-C-N$ -Winkel 163° . Für die $C-N-O$ -Ein-
 heit wird jedoch auch hier ein Winkel von 179° gefunden.

Tab. 37. Wichtige Bindungsabstände ($\text{\AA}$) in 93

$Pt - P(1)$	2,335(2)
$Pt - C(37)$	1,968(9)
$C(37) - N(1)$	1,140(13)
$N(1) - O(1)$	1,267(13)

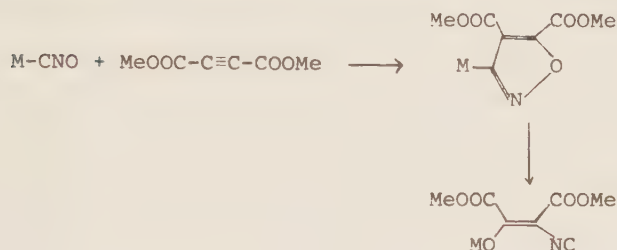
Tab. 38. Wichtige Bindungswinkel ($^\circ$) in 93

$P(1) - Pt - C(37)$	87,5(2)
$P(1) - Pt - P(1^*)$	180,0(1)
$C(37) - Pt - C(37^*)$	180,0(1)
$Pt - C(37) - N(1)$	180,0(9)
$C(37) - N(1) - O(1)$	178,1(9)



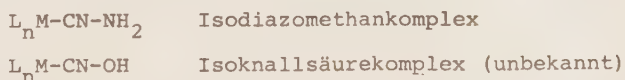
Molekülstruktur von 93; die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In neuerer Zeit wird über die Reaktionen von Organomercur-silber-Fulminaten ($M-CNO$) mit Acetylderivaten berichtet, die zu den instabilen 3-(Organomercurio)isoxazolen führen:



Diese isomerisieren zu 2-Cyanoenolaten und ergeben nach Hydrolyse die entsprechenden Enole ¹⁹⁰⁾. Analoge 1,3-dipolare Cycloadditionen können am "Dienophil" 90 mit Dienen nicht beobachtet werden.

Ebenfalls erfolglos - wie an anderer Stelle auch beschrieben ist ¹⁹¹⁾ - verlaufen Versuche, durch Protonierung, Alkylierung oder Silylierung zur komplexstabilisierten Isoknallsäure ($CNOH$) oder zu deren Estern ($CNOR$) zu gelangen, die auch als O-Isocyanide aufgefaßt werden können; es entstehen lediglich die isomeren Isocyanat-Komplexe. Das zur Isoknallsäure isoelektronische Isondiazomethan, dem Grundkörper der N-Isocyandialkylamine, hingegen konnte bereits vor einigen Jahren von Fehlhammer et al. am Komplex stabilisiert werden ¹⁹²⁾.



Der erste Komplex mit den zu den hypothetischen O-Isocyaniden isomeren Nitriloxiden ($R-CNO$) konnte kürzlich von Vollhardt erhalten werden ¹⁹³⁾.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen werden in Schlenkrohren unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel sind stickstoffgesättigt und nach den üblichen Methoden absolutiert. Luftempfindliche, feste Reaktionsprodukte werden durch Zentrifugieren (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ, Osterode) von der Mutterlauge getrennt. Die Trocknung der Substanzen erfolgt im Ölpumpenvakuum oder im Vakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe.

1.2. Meßgeräte

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord Modell 1310

Perkin-Elmer-Infrared-Spectrophotometer 297

Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325

NMR-Spektren: Varian EM360, Ft80

Jeol FX 90 Q

Bruker WP 200, WP 360

Röntgenstrukturanalysen: Syntex R3, Crystallographic System

Schmelz (Zersetzungs)punkte: Meltemp, Fa. Laboratory Devices
(Cambridge), nicht korrigiert

Elementaranalysen: Die C,H,N, -Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität München ausgeführt.

HPLC-Analysen: Shandon-Hypersil ODS (C18) 250/8 mm

2. Ausgangsverbindungen

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die organischen Substanzen von den Firmen Aldrich, Fluka und Merck bezogen. Die Epoxide wurden von den Firmen Bayer AG, Degussa AG und Hoechst AG als Spenden zur Verfügung gestellt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften bzw. leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt:

trans-(R₃P)₂M(CN)₂ (R = Et ¹⁹⁴); R = Ph ¹⁹⁵); M = Pd, Pt);
cis-(phen)₂Fe(CN)₂·2H₂O ⁷³); cpFe(PPh₃)(CO)(CN) ⁸³);
cpFe(diphos)(CN) ¹⁹⁶); cpRu(PPh₃)₂(CN) ¹⁹⁷); K cpFe(CO)(CN)₂
und cpFe(CO)(CN)(CNH) ¹³¹); H₂Au(CN)₂ ¹⁹⁸); H₂Pt(CN)₆·2H₂O ¹⁹⁹);
H₄Fe(CN)₆ ²⁰⁰); K₄W(CN)₈ ²⁰¹); (bipy)Fe(CN)₂(CNH)₂ ⁷⁴);
(NC)Co(Hdmg)₂(CNH) ²⁰²).

3. Darstellung der Verbindungen aus Abschnitt 2.1. bis 2.5.

3.1. Umsetzungen von trans-(Et₃P)₂Pt(CN)₂ (1) mit α,8-ungesättigten Ketonen (Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1)

Etwa 0,2-0,4 mmol trans-(Et₃P)₂Pt(CN)₂ (1) werden in 3-6 ml CH₂Cl₂ gelöst und unter Rühren mit 4-5 Mol-Äquivalenten HBF₄ (54 %ige Lösung in Et₂O) bei Raumtemperatur versetzt. Zu der klaren, farblosen Lösung tropft man dann 4-5 Mol-Äquivalente α,8-ungesättigtes Keton in 1-2 ml CH₂Cl₂ gelöst langsam zu. Die klare Lösung verfärbt sich innerhalb 5-12 h von anfangs hellgelb nach orange oder rotbraun. Dann gibt man das Reaktionsgemisch in etwa 30-50 ml Et₂O, wobei teils ein braunes Pulver oder auch ein Öl entsteht. Nach ein- bis dreimaligem Umfällen aus CH₂Cl₂/Et₂O erhält man farblose bis leichtbeige feinkristalline, analysenreine Produkte, die im HV getrocknet werden.

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (2)

Aus 130 mg (0,27 mmol) 1 in 4 ml CH_2Cl_2 , 0,20 ml (1,4 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0,11 ml (1,35 mmol) 1-Buten-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 entstehen nach AAV1 75 % 2.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (3)

Aus 124 mg (0,25 mmol) 1 in 5 ml CH_2Cl_2 , 0,20 ml (1,4 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0,14 ml (1,38 mmol) 1-Pentan-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 entstehen nach AAV1 71 % 3.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (4a)

Aus 136 mg (0,28 mmol) 1 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,20 ml (1,4 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0,16 ml (1,40 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH_2Cl_2 entsteht während 3 h ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abzentrifugiert, zweimal mit wenig CH_2Cl_2 und zweimal mit Et_2O gewaschen wird. Trocknen am HV ergibt (55 %) 4a.

Mono(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triethylphosphan)mono-(cyano)platin(II)-tetrafluoroborat (4b)

Aus der abzentrifugierten Lösung von 4a wird nach AAV1 ein beiges Produkt isoliert. Ausbeute (32 %) 4b.

Während 4a in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 wenig, in DMF, DMSO, Acetonitril gut löslich ist, zeichnet sich 4b auch durch gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 aus.

Bis(5-isocyano-3-hexanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-
tetrafluoroborat (5)

Aus 229 mg (0,47 mmol) 1 in 6 ml CH_2Cl_2 , 0,28 ml (2,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0,22 ml (1,90 mmol) 4-Hexen-3-on in 2 ml CH_2Cl_2 resultieren nach AAV1 und dreimaligem Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ farblose Kristallnadeln; (80 %) 5.

Umsetzung von 1 mit R(+)-Pulegon (6)

Aus 135 mg (0,28 mmol) 1 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,20 ml (1,4 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0,23 ml (1,40 mmol) R(+)-Pulegon resultieren nach AAV1 und 1 d Reaktionszeit 85 % 6.

3.2. Umsetzungen von trans-(Ph_3P)₂Pt(CN)₂ (7) mit α,β -ungesättigten Ketonen (Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2)

Die Suspension von 0,25-0,4 mmol trans-(Ph_3P)₂Pt(CN)₂ (7) in 7-10 ml CH_2Cl_2 wird mit 0,75-1,2 mmol α,β -ungesättigtem Keton versetzt. Zu diesem Gemisch gibt man 0,11-0,17 ml 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (= 0,75-1,2 mmol HBF_4) in mehreren Portionen. Nach etwa 0,5-2 h entsteht eine dunkelrotbraune Lösung, die noch weitere 12-18 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Man fällt dann das Rohprodukt zwei- bis dreimal aus CH_2Cl_2 /Ether um, bis die Substanz als beigefarbenes Pulver vorliegt. Dieses wird abgesaugt und im HV getrocknet.

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triphenyl-phosphan)platin(II)-
tetrafluoroborat (9)

Aus 250 mg (0,32 mmol) 7 in 8 ml CH_2Cl_2 , 0,08 ml (1,0 mmol) 1-Buten-3-on und 0,14 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ resultieren nach 18 h und AAV2 51 % 9 als gelbliches Pulver.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (10)

Aus 200 mg (0,26 mmol) 7 in 7 ml CH_2Cl_2 , 0,09 ml (0,78 mmol) 1-Penten-3-on und 0,11 ml (0,8 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ entstehen nach 18 h und AAV2 53 % 10 als beiges Kristallpulver.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (11a)

Aus 300 mg (0,39 mmol) 7 in 10 ml CH_2Cl_2 , 0,14 ml (1,2 mmol) Mesityloxid und 0,16 ml (1,2 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ entstehen nach 12 h und AAV2 61 % 11a als beigefarbenes Pulver. In DMSO erfolgt innerhalb 3 d Zersetzung des Komplexes und 7 kann wieder isoliert werden.

Bis(5-isocyano-3-hexanon)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (12)

Aus 260 mg (0,34 mmol) 7 in 10 ml CH_2Cl_2 , 0,11 ml (1,0 mmol) 4-Hexen-3-on und 0,13 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ resultieren nach 18 h und AAV2 85 % 12 als fahlgelbes Kristallpulver.

Umsetzung von 7 mit R(+)-Pulegon (13)

200 mg (0,26 mmol) 7 werden in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 ml (0,8 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine klare, farblose Lösung, zu der 0,16 ml (1,0 mmol) R(+)-Pulegon in 1 ml CH_2Cl_2 langsam getropft wird. Nach etwa 1 h verfärbt sich die Lösung nach honiggelb und man läßt 2 d rühren. Die dann rotbraune Lösung wird in 40 ml Et_2O gegeben, wobei ein

hellbrauner Niederschlag ausfällt, der zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt wird. Es wird ein farbloses mikrokristallines Pulver abgesaugt und im HV getrocknet. Ausbeute (85 %) 13.

Tab. 39. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen		
			C	H	N
<u>2</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	799,4	ber. 33,06 gef. 34,47	5,56 5,67	3,50 3,72
<u>3</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	827,3	ber. 33,84 gef. 35,99	5,84 6,22	3,38 3,33
<u>4a</u>	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	855,3	ber. 36,51 gef. 36,80	6,14 6,11	3,27 3,52
<u>4b</u>	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPt}$	669,5	ber. 35,88 gef. 36,04	6,19 6,58	4,18 3,95
<u>5</u>	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	855,3	ber. 36,51 gef. 35,71	6,14 6,21	3,27 3,22
<u>6</u>	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	963,1	ber. 42,33 gef. 41,30	6,49 6,30	2,90 3,03
<u>9</u>	$\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	1087,2	ber. 50,81 gef. 51,28	4,09 4,31	2,57 2,50
<u>10</u>	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	1115,3	ber. 51,70 gef. 52,02	4,35 4,36	2,51 2,52
<u>11a</u>	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	1143,7	ber. 52,51 gef. 52,32	4,59 4,59	2,45 2,47
<u>12</u>	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	1143,7	ber. 52,51 gef. 52,90	4,59 5,18	2,45 2,30
<u>13</u>	$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPt}$	1011,5	ber. 57,00 gef. 57,52	4,60 4,61	2,77 2,60

3.3. Umsetzung von trans-(Et₃P)₂Pd(CN)₂ (14) mit α,β -unge-
sättigten Ketonen (analog AAV1)

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-
tetrafluoroborat (15)

71 mg (0,18 mmol) 14 in 2,5 ml CH_2Cl_2 gelöst, 0,06 ml (0,5 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,04 ml (0,48 mmol) 1-Buten-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 ergeben nach 18 h Reaktionszeit und AAV1 (zweimaliges Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$) 61 % 15 als hellbraunes Pulver.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (16)

78 mg (0,20 mmol) 14 in 4,0 ml CH_2Cl_2 , 0,07 ml (0,6 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,06 ml (0,60 mmol) 1-Penten-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 ergeben nach 17 h und AAV1 (dreimaliges Umfälen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$) 59 % 16 als beiges Pulver.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (17)

167 mg (0,42 mmol) 14 in 5,0 ml CH_2Cl_2 , 0,14 ml (1,2 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,15 ml (1,27 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH_2Cl_2 ergeben nach 24 h und AAV1 (dreimaliges Umfälen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$) 69 % 17 als hellbraunes Pulver.

3.4. Umsetzungen von 19 mit α, β -umgesättigten Ketonen

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (20)

210 mg (0,31 mmol) 19 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,08 ml (0,96 mmol) 1-Buten-3-on versetzt. Zu der farblosen Suspension tropft man langsam bei Raumtemperatur innerhalb 15 min 0,09 ml (0,75 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Dabei entsteht zunächst eine farblose, klare Lösung, die aber innerhalb 1 h honiggelb wird. Man läßt nun weiter bei Raumtemperatur 1 d rühren und gibt dann die Lösung in etwa 40 ml Et_2O . Der dabei entstehende leicht beige Niederschlag wird dreimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt und anschließend mit $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentandigeriert. Die fast farblosen Kristalle werden im HV getrocknet. 69 % Ausbeute.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(triphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (21)

165 mg (0,24 mmol) 19 in 5 ml CH_2Cl_2 , 0,08 ml (0,7 mmol) 1-Penten-3-on und 0,07 ml (0,58 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ergeben nach analoger Aufarbeitung von 20 als Produkt beige-farbenes 21 (Ausbeute 65 %).

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (22)

280 mg (0,41 mmol) 19 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,14 ml (1,23 mmol) Mesityloxid versetzt. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt, dann langsam innerhalb 10 min mit 0,14 ml (1,1 mmol) 54%igen $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und 20 h anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs hellgelbe, zuletzt dunkelbraun klare Lösung wird in etwa 40 ml Et_2O eingetragen, wobei ein fast farbloses Produkt isoliert wird. Nach zweimaligen Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ wird das leicht beige 22 im HV getrocknet (Ausbeute 72 %).

Umsetzung von 19 mit Cyclohexen-3-on (23)

Zu 240 mg (0,35 mmol) 19 in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert werden 0,08 ml (0,8 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und langsam 0,12 ml (0,94 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gegeben. Bereits nach wenigen Minuten kann HCN-Geruch (auch chemischer Nachweis) festgestellt werden. Nach 5 h stellt sich eine leichte Trübung ein. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wird von dem farblosen Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende, farblose Lösung in 40 ml Et_2O gegeben. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der dreimal mit Et_2O gewaschen wird. Trocknen im HV ergibt ein farbloses Pulver.

Tab. 40. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analysen		
			C	H	N
<u>15</u>	$C_{22}H_{44}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	710,8	ber. 37,18 gef. 37,69	6,25 5,90	3,94 3,87
<u>16</u>	$C_{24}H_{48}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	738,8	ber. 39,02 gef. 40,32	6,57 6,53	3,79 3,68
<u>17</u>	$C_{26}H_{52}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	766,9	ber. 40,72 gef. 39,80	6,85 6,43	3,65 3,57
<u>20</u>	$C_{46}H_{44}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	998,5	ber. 55,33 gef. 54,74	4,41 4,26	2,80 2,76
<u>21</u>	$C_{48}H_{48}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	1026,5	ber. 56,16 gef. 57,06	4,72 4,82	2,73 2,48
<u>22</u>	$C_{50}H_{52}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	1055,0	ber. 56,92 gef. 56,92	5,00 5,05	2,65 2,63
<u>23</u>	$C_{48}H_{46}P_2B_2F_8O_2Pd$	997,0	ber. 57,82 gef. 57,99	4,66 6,29	- 0,40
<u>24</u>	$C_{58}H_{62}P_2B_2F_8N_2O_2Pd$	1161,1	ber. 60,00 gef. 58,46	5,34 4,90	2,42 2,36

3.5. Umsetzungen von 25 mit α,β -ungesättigten Ketonen

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-tetrafluoroborat $\cdot 2H_2O$ (26)

135 mg (0,27 mmol) 25 werden in 3 ml EtOH suspendiert und mit 0,14 ml (1,73 mmol) 1-Buten-3-on versetzt. Zu der dunkel-violetten Mischung werden langsam bei Raumtemperatur 0,33 ml (2,4 mmol) 54%ige $HB F_4 \cdot Et_2O$ in 1 ml abs. EtOH getropft. Zunächst entsteht eine klare orange Lösung, nach etwa 2 h beginnt ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Es wird weiter 16 h gerührt, dann der orange Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Nach zweimaligem Umfällen aus CH_2Cl_2/Et_2O und viermaligem Waschen des Produkts mit Et_2O erhält man nach Trocknen im HV einen intensiv goldgelben Feststoff in 82 % Ausbeute.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-tetrafluoroborat (27)

Zu einer Suspension aus 123 mg (0,24 mmol) 25 in 5 ml EtOH gibt man 0,12 ml (1,16 mmol) 1-Penten-3-on und tropft zu diesem tiefvioletten Gemisch bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,33 ml (2,4 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 1 ml abs. EtOH. Die Suspension wird intensiv rot und nach etwa 10 min entsteht eine hellrot klare Lösung. Innerhalb 20 h bildet sich ein oranger Niederschlag; die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 26. In 85 % Ausbeute erhält man goldgelbes 27.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)-tetrafluoroborat·H₂O (28)

Eine Suspension von 197 mg (0,39 mmol) 25 in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 0,39 ml (2,8 mmol) 54%iger $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt; die dunkelviolette Mischung wird augenblicklich hellrot. Nun werden langsam (10 min) 0,14 ml (1,2 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Innerhalb einer Stunde entsteht zunächst eine rotbraune Suspension, nach einer weiteren Stunde eine dunkel-orangerote Lösung. Nach 20 h Rühren wird die Lösung in 50 ml Et_2O gegeben, wobei ein rot-oranges Öl sich am Kolbenboden absetzt. Nach zweimaligem Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, dreimaligem Waschen mit Et_2O und Trocknen im HV erhält man in 78 % Ausbeute ein gelboranges Produkt.

Bis(5-isocyano-3-hexanon)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-tetrafluoroborat (29)

240 mg (0,48 mmol) 25 werden in 8 ml CH_2Cl_2 suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,50 ml (3,6 mmol) 54%iger $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

versetzt. Langsam wird 0,22 ml 4-Hexen-e-on in 1 ml CH_2Cl_2 zugegeben, wobei eine dunkelrotbraune Lösung entsteht, die 40 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Aufarbeitung erfolgt analog 28. In 89 % Ausbeute erhält man 29 als goldgelbes Pulver, das auch nach scharfen Trocknen im HV mit einem Moläquivalent Et_2O vorliegt.

Bis(3-isocyano-cyclohexanon)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-tetrafluoroborat·H₂O (30)

113 mg (0,22 mmol) 25 werden in 5 ml abs. MeOH suspendiert und mit 0,2 ml (0,19 mmol) 2-Cyclohexen-1-on versetzt. 0,45 ml (3,2 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 1 ml abs. MeOH werden langsam bei Raumtemperatur zugetropft; innerhalb weniger Minuten schlägt die Farbe von dunkelviolett nach rot um und während zwanzigstündigem Rühren entsteht eine hellorange Lösung. Diese klare Lösung gibt man dann in 40 ml Et_2O , doch erst nach Kühlung im Eisbad sammelt sich am Kolbenboden ein rotes Öl. Dieses wird in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 20 ml Et_2O versetzt, wobei jedoch nur eine leichte Trübung festzustellen ist. Nach 2 h kräftigem Rühren bildet sich ein gelber feinkristalliner Niederschlag, der abzentrifugiert und dreimal mit je 10 ml Et_2O gewaschen wird. Trocknen im HV ergibt ein goldgelbes Produkt 30 in 85 % Ausbeute.

Umsetzung von 25 mit R(+)-Pulegon (31)

150 mg (0,29 mmol) 25 werden in 5 ml EtOH suspendiert und mit 0,39 ml (2,8 mmol) 54%iger $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach 1 h werden dann 0,10 ml (0,64 mmol) R(+)-Pulegon in 1 ml Ethanol bei Raumtemperatur zu der hellroten Lösung getropft. Nach 3 d bildet sich eine orangefarbene Suspension; der orange Nieder-

schlag wird abzentrifugiert und zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt. Das rote Zentrifugat wird verworfen. Waschen des orangegelben Produktes mit Et_2O und n-Pentan und Trocknen im HV ergibt in 85 % Ausbeute 31.

Bis(6-isocyan-2,6-dimethyl-hept-2-en-4-on)bis(1,10-phenanthrolin)-tetrafluoroborat (32)

Zu der klaren roten Lösung von 105 mg (0,21 mmol) 25, 5 ml EtOH und 0,39 ml (2,8 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ tropft man bei Raumtemperatur 0,34 ml (2,1 mmol) Phoron in 1 ml EtOH (Phoron Fp. 27°C wird zunächst bei 35°C geschmolzen). Nach 20 min entsteht eine rotorange Suspension. Weitere 20 h Rühren lassen einen hellgelb-beigen Niederschlag bilden, der abzentrifugiert und zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt wird. Das so erhaltene Produkt wird dreimal mit Et_2O und n-Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute des goldgelben Feststoffes 89 %.

Tab.41. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analysen		
			C	H	N
<u>26</u>	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_4$	820,2	ber. 49,79 gef. 50,13	4,17 4,22	10,25 10,26
<u>27</u>	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_2$	812,2	ber. 53,24 gef. 53,54	4,22 4,64	10,35 10,42
<u>28</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3$	840,3	ber. 53,18 gef. 53,73	4,69 4,01	9,79 9,74
<u>29</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	932,4	ber. 54,10 gef. 53,57	5,42 5,44	9,01 8,78
<u>30</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3$	854,2	ber. 53,43 gef. 53,68	4,27 4,68	9,84 9,75
<u>31</u>	$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3$	966,4	ber. 57,17 gef. 56,86	5,43 5,45	8,69 8,60
<u>32</u>	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_2$	920,5	ber. 57,42 gef. 57,21	5,03 4,86	9,13 9,08

Röntgenstrukturanalyse von 32

Die goldgelben Kristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von Et_2O in eine konzentrierte Lösung von 32 in

$\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ (1:2) erhalten werden. Kristalldaten von 32:

Molekülformel $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_2$ (920,35), Raumgruppe triklin $P\bar{1}$

$a = 9,409(7)$, $b = 13,46(1)$, $c = 19,05(1)$ Å; $\alpha = 99,47(7)$,

$\beta = 97,02(6)$, $\gamma = 106,27(6)^\circ$; $Z = 2$

$d_{\text{ber}} (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 1,36$, $d_{\text{exp}} (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 1,34$;

3740 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 571 Parameter

$R = 0.0826$, $R_w = 0,0849$

3.6. Umsetzungen von 33 und 35 (Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3)

In 10 ml CH_2Cl_2 werden 0,14 mmol $\text{cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CN})$ (33)

gelöst und dann mit dem zwei bis fünffachen Überschuß an

HBF_4 (54%ige $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$) versetzt. Die anfangs gelbe Lösung

wird innerhalb weniger Augenblicke intensiv grün. Dann

tropft man bei Raumtemperatur das α,β -ungesättigte Keton

(5-8 Moläquivalente) langsam zu. Die Farbe der Lösung wird

allmählich braungrün bis schmutzig rotbraun, die Lösung

selbst aber bleibt klar. Man läßt ca. 24-68 h rühren, gibt

dann das Reaktionsgemisch in ca. 30-40 ml n-Pentan und fällt

so das Rohprodukt aus. Zur Reinigung wird ein- bis zweimal

aus CH_2Cl_2 /n-Pentan umgefällt, das Produkt abgesaugt und

einigemale mit n-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im HV

erhält man meist beige oder matt-hellgrüne Kristallpulver.

Umsetzung von 33 mit 1-Buten-3-on (33a)

100 mg (0,14 mmol) 33 in 10 ml CH_2Cl_2 , 0,06 ml (0,42 mmol)

54%ige $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und 0,091 ml (1,12 mmol) ergeben nach AAV3

hellgrünes 33a (Reaktionszeit 60 h, Ausbeute 23 %).

Umsetzung von 33 mit 4-Hexen-3-on (33b)

Zu 100 mg (0,14 mmol) 33 in 10 ml CH_2Cl_2 , 0,04 ml (0,28 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gibt man 0,096 ml (0,84 mmol) 4-Hexen-3-on und rührt 48 h. Aufarbeitung nach AAV3 führt zu hellgrünem Produkt 33b (Ausbeute 43 %).

Umsetzung von 33 mit Mesityloxid (33c)

100 mg (0,14 mmol) 33, 0,1 ml (0,7 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,079 ml (0,7 mmol) Mesityloxid in 10 ml CH_2Cl_2 geben nach 24 h Rühren zu 66 % Ausbeute beiges Produkt 33c (Aufarbeitung nach AAV3).

Umsetzung von 33 mit 2-Cyclohexen-1-on (33c)

100 mg (0,14 mmol) 33, 0,1 ml (0,7 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,070 ml (0,7 mmol) 2-Cyclohexen-1-on geben nach 68 h Reaktion das beige Produkt 33d; Aufarbeitung erfolgt nach AAV3 (Ausbeute 95 %).

Umsetzung von 33 mit R(+)-Pulegon (33e)

100 mg (0,14 mmol) 33, 0,1 ml (0,7 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,089 ml (0,7 mmol) R(+)-Pulegon in 10 ml CH_2Cl_2 reagieren innerhalb 48 h zum beige-grünen Produkt 33e; Aufarbeitung erfolgt nach AAV3 (Ausbeute 86 %).

Umsetzung von 33 mit Phoron (33f)

100 mg (0,14 mmol) 33, 0,1 ml (0,7 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,22 ml (1,4 mmol) Phoron in 10 ml CH_2Cl_2 reagieren zum beigen Produkt 33f. Die Reaktionszeit beträgt 24 h; Aufarbeitung erfolgt nach AAV3 (Ausbeute 57 %).

Umsetzung von 35 mit 1-Buten-3-on (35a)

141 mg (0,26 mmol) 35 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man 0,05 ml (0,35 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, worauf ein Farbwechsel nach zitronengelb erfolgt. Das 1-Buten-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 tropft man dann langsam bei Raumtemperatur zu. Nach 19 h gibt man die in der Zwischenzeit dunkelbraune Lösung in 30 ml $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Pentan}$ (1:5) (Eiskühlung). Nach etwa 1/2 h bildet sich ein braunes Öl, welches zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}, \text{Pentan}$ (1:5) umgefällt wird. So erhält man schließlich ein hellbraunes Produkt, das noch dreimal mit Pentan gewaschen und dann im HV getrocknet wird (Ausbeute 35 %).

Umsetzung von 35 mit Mesityloxid (35c)

Aus 120 mg (0,22 mmol) 35, 0,14 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,15 ml (1,3 mmol) Mesityloxid in 10 ml CH_2Cl_2 resultiert nach AAV3 (40 h Reaktionszeit) in 53 % Ausbeute gelbes 35c.

Umsetzung von 35 mit 2-Cyclohexen-1-on (35d)

Aus 120 mg (0,22 mmol) 35, 0,14 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,12 ml (1,3 mmol) 2-Cyclohexen-1-on entsteht nach AAV3 (38 h Reaktionszeit) in 61 % Ausbeute hellgelbes 35d.

Umsetzung von 35 mit R(+)-Pulegon (35e)

Innerhalb 26 h reagieren 120 mg (0,22 mmol) 35, 0,14 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und 0,21 ml (1,3 mmol) R(+)-Pulegon zu 35e. Nach AAB3 erhält man ein hellgelbes Produkt (Ausbeute 79 %).

Tab. 42. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen		
			C	H	N
<u>33a</u>	$C_{46}H_{42}P_2BF_4NORu$	874,4	ber. 63,18 gef. 63,52	4,84 5,42	1,60 1,67
<u>33b</u>	$C_{48}H_{46}P_2BF_4NORu$	902,8	ber. 63,85 gef. 62,78	5,15 5,61	1,55 1,53
<u>33c</u>	$C_{48}H_{46}P_2BF_4NORu$	902,8	ber. 63,85 gef. 63,14	5,15 5,49	1,55 1,52
<u>33d</u>	$C_{48}H_{44}P_2BF_4NORu$	900,5	ber. 64,02 gef. 63,40	4,94 5,24	1,55 1,52
<u>33e</u>	$C_{52}H_{52}P_2BF_4NORu$	956,9	ber. 65,26 gef. 64,60	5,50 6,05	1,46 1,46
<u>33f</u>	$C_{51}H_{50}P_2BF_4NORu$	942,5	ber. 65,06 gef. 64,34	5,36 5,70	1,49 1,59
<u>35a</u>	$C_{36}H_{36}P_2BF_4FeNO$	703,2	ber. 61,48 gef. 62,78	5,17 5,47	2,00 1,67
<u>35c</u>	$C_{38}H_{40}P_2BF_4FeNO$	731,3	ber. 62,43 gef. 61,78	5,53 5,45	1,92 1,94
<u>35d</u>	$C_{38}H_{38}P_2BF_4FeNO$	729,4	ber. 62,57 gef. 62,73	5,26 5,32	1,92 1,83
<u>35e</u>	$C_{42}H_{46}P_2BF_4FeNO$	785,5	ber. 64,22 gef. 63,40	5,92 6,38	1,78 1,65

3.7. Umsetzung von $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ mit Mesityloxid (36)

Zu einer gelben Suspension von 107 mg (0,18 mmol) $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ in 2 ml Mesityloxid wird langsam eine Lösung von 0,2 ml (1,3 mmol) 54%ige $HBf_4 \cdot Et_2O$ in 0,8 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 23 h wird ein farbloser Niederschlag, der als KBF_4 identifiziert wird, von einer rotbraunen Lösung abgetrennt. Zutropfen dieser Lösung in Et_2O läßt ein dunkles Öl entstehen. Durch dreimaliges Umfällen des Öls in CH_2Cl_2/Et_2O konnte ein gelber Kristallbrei, jedoch in keinem der Versuche ein Kristallpulver, isoliert werden. Innerhalb 2 d zersetzt sich dieses Produkt zum größten Teil.

Analyse berechnet auf $C_{56}H_{88}B_4F_{16}N_8O_8W$ (Molmasse 1532,5)
ber. C 43,89 H 5,80 N 7,31 gef. C 45,75 H 6,06 N 10,11

4. Reduktion der Carbonylgruppe in γ -Oxoisocyanid-Komplexen

Reduktion von 33b zu 38a

90 mg (0,10 mmol) 33b werden in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit 3 ml MeOH versetzt. Zur klaren gelben Lösung gibt man dann 0,3 ml einer 0,5 M methanolischer $CeCl_3$ -Lösung (0,18 g $CeCl_3 \cdot 3H_2O$ in 1 ml MeOH). Nun versetzt man die Lösung portionsweise innerhalb von 10 min mit insgesamt 20 mg (0,53 mmol) $NaBH_4$. Es entsteht eine honigfarbene Suspension, die 25 h gerührt wird. Dann wird das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen, der Feststoff in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dreimal mit H_2O (mit einigen Tropfen 2N HCl) ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel anschließend abgezogen und das Rohprodukt einmal aus CH_2Cl_2/Et_2O , n-Pentan umgefällt. Nach dem Waschen mit Et_2O/n -Pentan und Trocknen im HV erhält man ein beiges Produkt (Ausbeute 53 %).

Reduktion von 33d zu 38b

Reaktion erfolgt identisch nach obiger Vorschrift. Hellgelbes Produkt.

Reduktion von 35c zu 38c

50 mg (0,07 mmol) 35c werden in 10 ml MeOH gelöst und es werden 0,2 ml einer 0,5 M methanolischer $CeCl_3$ -Lösung zugegeben. Innerhalb 5 min werden der hellorangen Lösung portionsweise 15 mg (0,4 mmol) $NaBH_4$ zugesetzt. Die dann gelbe, aber weiterhin klare Lösung wird 24 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt

analog 38a. In 56 % Ausbeute erhält man gelbfarbenes 38c.

Reduktion von 29 zu 39b

211 mg (0,23 mmol) 29 werden in 10 ml MeOH gelöst und 1,2 ml der 0,5 M $\text{CeCl}_3/\text{MeOH}$ -Lösung zugegeben. Innerhalb von 5 min versetzt man die orangegelbe Lösung mit 57 mg (1,50 mmol) NaBH_4 , die sich bereits nach den ersten Portionen NaBH_4 dunkelrot färbt, aber klar bleibt. Die weitere Aufarbeitung nach 24 h erfolgt analog 38a. In 65 % Ausbeute erhält man ein ziegelrotes Kristallpulver.

Reduktion von 28 zu 39c

Aus 200 mg (0,24 mmol) 28 in 10 ml MeOH, 1,2 ml 0,5 M $\text{CeCl}_3/\text{MeOH}$ -Lösung und 55 mg (1,50 mmol) NaBH_4 resultiert analog 38a nach 20 h in 48 % Ausbeute ein ziegelroter Feststoff.

Reduktion von 31 zu 39d

Reduktion erfolgt analog den obenstehenden Vorschriften. Nach 30 h Reaktionszeit erhält man ebenfalls einen ziegelroten Feststoff.

Tab.43. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen			
				C	H	N
<u>37</u>	$\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	992,7	ber.	50,81	7,93	8,46
			gef.	50,41	8,08	8,41
<u>38a</u>	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{BF}_4\text{NORu}$	904,9	ber.	63,71	5,36	1,55
			gef.	63,36	5,46	1,61
<u>38c</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{BF}_4\text{FeNO}$	733,3	ber.	62,21	5,79	1,91
			gef.	61,51	6,19	1,86
<u>39b</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3$	862,4	ber.	52,92	5,15	9,74
			gef.	53,01	4,89	9,69
<u>39c</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_3$	862,3	ber.	52,92	5,15	9,74
			gef.	52,92	5,57	9,69

Umsetzung von 11a mit NaBH₄

170 mg (0,15 mmol) 11a werden in 10 ml MeOH gelöst und dann werden innerhalb 10 min in kleinen Portionen 30 mg (0,8 mmol) NaBH₄ zugegeben. Nach etwa 1 h bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach 30 h Rühren abgetrennt und als (Ph₃P)₂Pt(CN)₂ identifiziert werden kann. Ebenso aus der überstehenden Lösung kann noch weiteres (Ph₃P)Pt(CN)₂ isoliert werden.

C₃₈H₃₀P₂N₂Pt (Molmasse 771,8)

ber. C 59,14 H 3,92 N 3,63 gef. C 58,90 H 4,43 N 3,50

5. Umsetzungen von Cyanometallkomplexen mit HBF₄·Et₂O und BF₃·Et₂O

Umsetzung von cpRu(PPh₃)₂(CN) (33) mit HBF₄·Et₂O bzw. BF₃·Et₂O: (41)

Zu der gelben Lösung von 33 in 10 ml CH₂Cl₂ gibt man tropfenweise bei Raumtemperatur 0,05 ml (0,35 mmol) 54%ige HBF₄·Et₂O. Diese wird zunächst matt gelbgrün, aber innerhalb 2 h nimmt sie eine intensiv grüne Färbung an. Es werden nach 22 h gerührt und dann wird mit 30 ml Et₂O/n-Pentan (1:3) ein grüner Niederschlag ausgefällt. Die Ausbeute an 41 beträgt 93 %. Durch Auflösen von 41 in wenig CHCl₃ und langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels können schöne, intensiv grüne Kristalle erhalten werden. Ebenfalls zu 41 gelangt man, wenn statt HBF₄·Et₂O 0,05 ml (0,4 mmol) BF₃·Et₂O verwendet werden.

Röntgenstrukturanalyse von 41

Kristalldaten: Molekülformel C₄₂H₃₅P₂BF₃NRu·2 CHCl₃ (1023,56),
Raumgruppe monoklin P2₁/m

a = 11,13(7), b = 17,09(9), c = 24,05(9) Å; α = 90,16(3),

β = 100,39(4), γ = 90,02(5)°; Z = 4

$$d_{\text{ber}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 1,51;$$

4356 Reflexe ($I > 2 \sigma(I)$), 213 Parameter

$$R = 0.0621, R_w = 0,0625$$

Umsetzung von $\text{cpFe(diphos)(CN)}_{\underline{35}}$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bzw. $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (43)

a) 150 mg (0,28 mmol) 35 werden in 15 ml Et_2O suspendiert; dazu tropft man im Überschuß 0,5 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Innerhalb weniger Minuten entsteht aus der orangen Lösung eine intensiv zitronenfarbene Suspension, die überstehende Lösung ist fast farblos. Nach 20 h wird der feinkristalline Niederschlag abgefrittet, zweimal mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Zitronengelbe Kristalle, Ausbeute 95 %.

b) 150 mg (0,28 mmol) 35 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0,05 ml (0,35 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Die anfänglich orange Lösung wird intensiv gelb. Nach 18 h Rühren erfolgt Aufarbeitung analog 41; zitronengelbes Kristallpulver, Ausbeute 93 %.

Umsetzung von $\text{cpFe(PPh}_3\text{)}(\text{CO})(\text{CN})$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (44)

250 mg (0,57 mmol) $\text{cpFe(PPh}_3\text{)}(\text{CO})(\text{CN})$ in 15 ml Et_2O suspendiert und 1,0 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ergeben analog 43 nach 18 h ein olivgrünes Kristallpulver. Ausbeute 95 %.

Umsetzung von $\text{trans-(Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt(CN)}_2$ (7) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (46)

250 mg (0,32 mmol) 7 werden in 8 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,13 ml (1,0 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch kurzzeitig klar wurde, rührt man 25 h, filtriert dann den in der Zwischenzeit entstandenen farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff ab,

wäscht ihn mit Et_2O und n-Pentan und trocknet ihn im HV,
Ausbeute 93 %.

Umsetzung von $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ (1) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bzw.
 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (45)

Durchführung erfolgt analog 46. Farbloser, sehr hydrolyse-
empfindlicher, mikrokristalliner Feststoff.

Darstellung von $[\text{cpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNH})]\text{BF}_4$ (40) und $[\text{cpFe}(\text{diphos})$
 $(\text{CNH})]\text{BF}_4$ (42)

Die Darstellung der beiden Isoblausäure-Komplexe erfolgt in
Anlehnung an die Vorschrift in Lit. 29) , jedoch wird statt
mit $\text{HPF}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und in PE-Gefäßen gearbeitet. Man
erhält ein hellgrünes Kristallpulver von 40 und ein intensiv
gelbes Pulver von 42.

Tab. 44. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen		
			C	H	N
<u>41</u>	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{BF}_3\text{NRu}$	784,7	ber. 64,28 gef. 63,72	4,50 4,74	1,78 1,78 a)
<u>42</u>	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{BF}_3\text{FeN}$	633,8	ber. 60,64 gef. 60,02	4,78 4,84	2,21 2,01
<u>43</u>	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}_2\text{BF}_3\text{FeN}$	613,3	ber. 62,66 gef. 62,68	4,78 5,13	2,28 2,10 b)
<u>44</u>	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{PBF}_3\text{FeNO}$	505,1	ber. 59,44 gef. 59,10	4,00 4,36	2,77 2,62 a)
<u>46</u>	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{Pt}$	927,3	ber. 49,22 gef. 50,12	3,27 3,48	3,02 a) 3,02

a) Umsetzung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

b) Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

6. Reaktionen von Cyanometallkomplexen mit Carboxonium-tetrafluoroboraten

Bis[(2-isocyan-ethanol)-formiat]bis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (47a)

150 mg (0,31 mmol) 1 in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur mit 240 mg (1,5 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat ¹¹⁵⁾ 18 h gerührt. Innerhalb 6-7 h entsteht eine leicht rotgefärbte Lösung. Von dieser Lösung wird das unumgesetzte Carboxoniumsalz abgetrennt und sie selbst in 30 ml Et_2O /n-Pentan (1:4) gegeben. Das hierbei entstehende rotfarbene Öl wird anschließend mit Et_2O solange digeriert bis es erstarrt. Dann wird der Feststoff in wenig EtOH aufgenommen und 30 min gerührt, wobei er innerhalb weniger Minuten farblos wird. Das feinkristalline Produkt ist in CH_2Cl_2 , CDCl_3 , EtOH wenig löslich (Fraktion 47a), Ausbeute 19 %.

Aus den vereinigten Et_2O /n-Pentan/EtOH-Phasen kristallisiert nach 2 d ein farbloses Produkt in größeren farblosen Nadeln aus. Diese sind in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und EtOH sehr gut löslich (Fraktion 47b), Ausbeute 15 %.

Bis[(2-isocyan-ethanol)-formiat]bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (48a)

154 mg (0,20 mmol) 7 in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur mit 160 mg (1,0 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat ¹¹⁵⁾ 22 h gerührt. Aus der zunächst klaren, farblosen Lösung, die später ein gelbliche Färbung annimmt, fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abtrennen dieses Niederschlags (unumgesetztes Carboxoniumsalz) wird aus der Lösung durch Eintragen in Et_2O ein rosafarbener Niederschlag erhalten. Dieser Niederschlag wird

in 13 ml Aceton gerührt, wobei ein Teil gelöst wird. Zurück bleiben farblose Kristalle, die abgetrennt, mit Et_2O /Pentan gewaschen und im HV getrocknet werden (Fraktion 48a), Ausbeute 48 %.

Aus der rosa Acetonlösung, die auf etwa 3 ml Lösung eingeeengt wird, kann mit Et_2O ein farbloser Niederschlag ausgefällt werden, der ebenfalls mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet wird (Fraktion 48b), Ausbeute 25 %.

Bis[(2-isocyan-ethanol)-formiat]tris(triphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (49)

165 mg (0,24 mmol) 19 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 160 mg (1,0 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat ¹¹⁵⁾ versetzt. Die dabei klar werdende Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der zwischenzeitlich ausgefallene Niederschlag (analog 48) wird abgetrennt und die Lösung in 30 ml Et_2O gegeben. Der so erhaltene Niederschlag wird mit wenig CHCl_3 und mit viel Et_2O gewaschen. Trocknen im HV ergibt ein farbloses Produkt in 61 % Ausbeute. Wird Produkt 49 an Luft verrieben, so kann ein charakteristischer Isonitrilgeruch festgestellt werden.

Umsetzung von 7 mit Diethoxycarbonium-tetrafluoroborat

222 mg (0,29 mmol) 7 werden in 7 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 190 mg (1,0 mmol) Diethoxycarbonium-tetrafluoroborat ¹¹⁵⁾ versetzt. Augenblicklich entsteht eine klare, farblose Lösung, die 18 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Deren Aufarbeitung erfolgt analog 49. Man erhält Bis(ethylisocyano)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (50) in 69 % Ausbeute.

Tab. 45. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen		
			C	H	N
<u>47a</u>	$C_{20}H_{40}P_2B_2F_8N_2O_4Pt$	803,3	ber. 29,90 gef. 29,43	5,03 5,31	3,49 3,55
<u>48a</u>	$C_{44}H_{40}P_2B_2F_8N_2O_4Pt$	1091,5	ber. 48,41 gef. 48,29	3,70 3,67	2,57 2,56
<u>48b</u>	$C_{41}H_{35}P_2BF_4N_2O_2Pt$	931,7	ber. 52,85 gef. 51,10	3,79 4,04	3,00 2,73
<u>49</u>	$C_{44}H_{40}P_2B_2F_8N_2O_4Pd$	1002,8	ber. 52,69 gef. 52,76	4,03 4,25	2,79 2,93
<u>50</u>	$C_{42}H_{40}P_2B_2F_8N_2Pt$	1003,5	ber. 50,27 gef. 48,12	4,03 4,10	2,79 2,51

7. Redoxkondensation von Cyanometallsäuren mit Alkoholen

Tetrakis(methylisocyano)dicyanoeisen(II) (52)

Zur farblosen Suspension von 290 mg (1,34 mmol) $H_4Fe(CN)_6$ in 10 ml CH_2Cl_2 fügt man 0,23 ml (5,5 mmol) MeOH und 0,87 ml (5,5 mmol) Azodicarbonsäureessigester (DEAD) zu. Dann läßt man binnen 30 min eine Lösung von 1,44 g (5,5 mmol) Triphenylphosphin (Ph_3P) in 3 ml CH_2Cl_2 zur jetzt gelbgrünen Suspension tropfen. Beim Zutropfen tritt eine leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches ein. Die Tropfgeschwindigkeit muß so geregelt werden, daß die Temperatur der Lösung nicht über 35°C steigt. Innerhalb 24 h entsteht eine schmutzig graugrüne Suspension. Der Niederschlag wird dann abzentrifugiert, als unumgesetztes $H_4Fe(CN)_6$ identifiziert und das Zentrifugat eingedampft. Anschließend wird das dabei erhaltene grüne Öl mit Et_2O verrührt, bis ein grünlichgelbes Pulver erhalten wird. Dieses wird mit Benzol (Hauptmenge $Ph_3P=O$ wird entfernt), dann mit sehr wenig, eiskaltem CH_2Cl_2 und schließlich mit Et_2O ge-

waschen. Man erhält in 56 % Ausbeute ein grünlichgelbes Produkt 52 nach dem Trocknen im HV.

Tetrakis(ethylisocyano)dicyanoeisen(II) (53)

500 mg (2,3 mmol) $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 10 ml CH_2Cl_2 , 0,6 ml EtOH, 1,83 ml (11,5 mmol) DEAD; dazu tropfen innerhalb 30 min 3,02 g (11,5 mmol) PPh_3 in 5 ml. Die schmutzig grüne Lösung mit 28 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 52. Gelbes Pulver; Ausbeute 65 %.

(2,2'-Bipyridyl)bis(methylisocyano)dicyanoeisen(II)·2H₂O (54)

86,6 mg (0,23 mmol) $(\text{bipy})\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,1 ml MeOH und 0,15 ml (0,92 mmol) DEAD werden in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser orangebraunen Suspension tropft man innerhalb 20 min eine Lösung von 241 mg (0,92 mmol) PPh_3 in 1 ml CH_2Cl_2 ; bei jedem Tropfen verfärbt sich die Suspension dunkelbraun. Nach 20 min erhält man eine dunkelbraune, klare Lösung, die nach 24 h braunrot wird. Die Lösung gibt man dann in 40 ml Et_2O , wobei ein braunoranger Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt und mit Benzol und wenig eiskaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Nach dem Trocknen im HV erhält man 54 in 76 % Ausbeute.

(2,2'-Bipyridyl)bis(ethylisocyano)dicyanoeisen(II)·2 H₂O (55)

113 mg (0,30 mmol) Cyanometallsäure, 0,3 ml EtOH und 0,20 ml (1,2 mmol) DEAD in 5 ml CH_2Cl_2 ; 314 mg PPh_3 in 1 ml CH_2Cl_2 wird zugetropft. Weitere Beschreibung gestaltet sich analog 54. Oranger Feststoff, 49 % Ausbeute.

Tab. 46. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse	Analysen		
			C	H	N
<u>52</u>	$C_{10}H_{12}FeN_6 \cdot 2 H_2O$	308,1	ber. 38,98 gef. 38,10	5,25 4,91	27,26 26,35
<u>53</u>	$C_{14}H_{20}FeN_6$	328,2	ber. 51,23 gef. 51,56	6,15 6,33	25,60 25,83
<u>54</u>	$C_{16}H_{14}FeN_6 \cdot 2 H_2O$	382,2	ber. 50,28 gef. 50,01	4,76 4,61	21,98 22,34
<u>55</u>	$C_{18}H_{18}FeN_6 \cdot 2 H_2O$	410,2	ber. 52,70 gef. 52,16	5,42 5,05	20,48 20,63

8. Komplexe mit Isocyanoformamiden-Liganden

Darstellung von $cpFe(CO)(CN)[CN-C(=NPh)(-NHPh)]$ (56)

210 mg (1,03 mmol) $cpFe(CO)(CN)(CNH)$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und langsam bei Raumtemperatur mit 214 mg (1,1 mmol) 1,3-Diphenylcarbodiimid ²⁰³⁾ versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein voluminöser grünlich-weißer Niederschlag. Dieser wird 3 h später abgefrittet, zweimal mit CH_2Cl_2 und zweimal mit n-Pentan gewaschen. Der Komplex 56 ist außer in DMSO und DMF in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Trocknen im HV, Ausbeute 89 %.

$C_{21}H_{16}FeN_4O$ (396,2)

ber. C 63,66 H 4,08 N 14,13 gef. C 63,71 H 4,50 N 14,05

Darstellung von $[cpFe(CO)CN-C(=NC_6H_{11})(-NHC_6H_{11})]^+BF_4^-$ (57)

125 mg (0,52 mmol) $K[cpFe(CO)(CN)_2]$ werden in 7 ml CH_2Cl_2 suspendiert und anschließend mit 0,14 ml (1,1 mmol) 54%iger $HBf_4 \cdot Et_2O$ bei Raumtemperatur versetzt. Zu dieser orangefarbenen Suspension werden langsam 227 mg (1,1 mmol) 1,3-Dicyclohexyl-

carbodiimid in 1 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach wenigen Minuten entsteht eine klare, orange Lösung, in der sich ein orangebraunes Öl absetzt. Nach 24 h wird ein farbloser Niederschlag (KBF_4) abgetrennt und aus der braunen Lösung wird mit Et_2O ein fast farbloses Produkt gefällt, welches zweimal mit Et_2O gewaschen wird. Trocknen im HV liefert 57 in 29 % Ausbeute.

Bis(isocyanofomamidin)bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II) (58)
120 mg (0,26 mmol) wasserfreies 25 (2 h, 130°C , HV) werden in 8 ml CH_2Cl_2 suspendiert, mit 0,07 ml (0,6 mmol) 54%ige HBF_4 .

Et_2O versetzt und 30 min gerührt. 113 mg (0,54 mmol) DCCD in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst tropft man langsam (30 min) zu der klaren roten Lösung. Nach 18 h wird ein gelber Niederschlag abgefrittet, mit wenig CH_2Cl_2 und dreimal mit Et_2O gewaschen. Trocknen im HV ergibt in 32 % Ausbeute den orangegelben Komplex 58. Ein analysenreines Produkt konnte in keinem Versuch erhalten werden.

9. Darstellung von (Oxazolidin-2-yliden)metall-Komplexen

Reaktion von $\text{HAu}(\text{CN})_2$ mit Epoxiden (Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4)

Zu einer Suspension von 0,8-1,0 mmol $\text{HAu}(\text{CN})_2$ (60) in 2-3 ml CHCl_3 werden 1,6-2,0 mmol Epoxid langsam zugetropft und die mattgelbe Mischung vor Lichteinwirkung geschützt. Nach 3 d Reaktionszeit wird ein beiger bis gelblicher Feststoff abentrifugiert und mit kaltem CHCl_3 gewaschen. Dieses Rohprodukt wird anschließend in heißem EtOH gelöst und, wenn nötig, mit n-Hexan/ Et_2O (3:1) versetzt, bis die Kristallisation eintritt. Man läßt bei -18°C stehen und frittet dann die farblosen Kristalle. Nach Waschen mit wenig kaltem CHCl_3 und Et_2O wird im HV getrocknet.

Cyano-(4-methyloxazolidin-2-yliden)-gold(I) (61)

210 mg (0,84 mmol) 60, 2 ml CHCl_3 und 0,12 ml (1,70 mmol)

Propenoxid ergeben nach 3 d und AAV4 farblose Kristalle
(Ausbeute 39 %).

Cyano-(4,4-dimethyloxazolidin-2-yliden)-gold(I) (62) (+Isomeres)

217 mg (0,87 mmol) 60, 2 ml CHCl_3 und 0,13 ml (1,74 mmol) 1,1-Di-methyloxiran ergeben nach 2 d und AAV4 farblose Kristalle (Ausbeute 68 %).

Cyano-(4-phenyloxazolidin-2-yliden)-gold(I) (63)

240 mg (0,96 mmol) 60, 3 ml CHCl_3 und 0,25 ml (2,0 mmol) Styrol-oxid ergeben nach 3 d und AAV4 farblose Kristallnadeln (Ausbeute 52 %).

Cyano-(2-isocyan-cyclopentan-1-ol)-gold(I) (64)

185 mg (0,74 mmol) 60, 2 ml CHCl_3 und 0,13 ml (1,5 mmol) Cyclopentenoxid ergeben nach 3 d analog AAV4 eine gelbgrüne Suspension. Nach Abtrennen der geringen Menge Niederschlags (als $(\text{AuCN})_x$ identifiziert) wird aus der hellgelben Lösung durch Eintropfen in $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Pentan}$ (1:1) ein voluminöser, farbloser Niederschlag erhalten. Nach zweimaligem Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ wird das isolierte Produkt 64 im HV getrocknet (Ausbeute 81 %).

Cyano-(2-isocyan-cyclohexan-1-ol)-gold(I) (65)

190 mg (0,76 mmol) 60, 3 ml CHCl_3 und 0,12 ml (1,2 mmol) Cyclohexenoxid ergeben nach 4 d und AAV4 farblose Kristallblättchen (Ausbeute 42 %).

Reaktionen von $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (66) mit Epoxiden (Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5)

0,20-0,30 mmol 66 werden in 3-6 ml CH_2Cl_2 suspendiert und die

Mischung kühlt man auf -78°C . 0,6-1,0 mmol Epoxid in 1-3 ml CH_2Cl_2 tropft man dann unter kräftigem Rühren zu. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur aufwärmen. Dabei entsteht bei 67, 68, 69, 76 innerhalb 18 h ein farbloser, voluminöser Niederschlag^{A)}; bei 70-75 eine meist farblose bis leicht gelbliche klare Lösung^{B)}.

- A) Nach 18 h - 3 d Reaktionszeit saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit CH_2Cl_2 und Et_2O und trocknet dann im HV.
- B) Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit meist öligler Konsistenz wird ein- bis zweimal in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt, mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet.

Tetrakiszyano-bis(4-methyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)·H₂O (67)

80 mg (0,21 mmol) 66 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,043 ml (0,05 mmol) Methyloxiran, nach 18 h AAV5^{A)}. Farbloses Pulver (Ausbeute 56 %).

Tetrakiszyano-bis(4,4-dimethyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)·H₂O (68)

88 mg (0,23 mmol) 66 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,063 ml (0,70 mmol) 1,1-Dimethyloxiran, nach 18 h AAV5^{A)}. Farbloses Pulver (Ausbeute 79 %).

Tetrakiszyano-bis(4,5-dimethyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)·1,5H₂O (69)

90 mg (0,24 mmol) 66 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,065 ml (0,75 mmol) trans-2,3-Butenoxid, nach 3 d AAV5^{A)}. Farbloses Pulver (Ausbeute 78 %).

Tetrakiszyano-bis(4-propyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)·H₂O (70)

94 mg (0,25 mmol) 66 in 3 ml CH_2Cl_2 , 0,081 (0,75 mmol) 1,2-Pentenoxid, nach 3 d AAV5^{B)}. Farbloses Produkt (Ausbeute 86 %).

Tetrakiszyano-bis(4-methylphenylether-oxazolidin-2-yliden)-
platin(IV)·H₂O (71)

105 mg (0,27 mmol) 66 in 6 ml CH₂Cl₂, 0,18 ml (1,34 mmol) 2,3-Epoxypropylphenylether, nach 3 d AAV5 ^{B)}, beiges Produkt (Ausbeute 81 %).

Tetrakiszyano-bis(4-phenyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)
·H₂O (72)

89 mg (0,23 mmol) 66 in 3 ml CH₂Cl₂, 0,13 ml (1,15 mmol) Styrol-oxid in 3 ml CH₂Cl₂ werden langsam bei -78°C zugetropft. Nach wenigen Minuten bilden sich farblose Flocken. Das Kühlbad wird entfernt und man läßt dann noch weitere 2 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand mit CH₂Cl₂/Et₂O umgefällt, Waschen mit Et₂O und Trocknen im HV (Ausbeute 90 %).

Tetrakiszyano-bis(4,5-diphenyloxazolidin-2-yliden)-platin(IV)
·H₂O (73)

109 mg (0,28 mmol) 66 in 3 ml CH₂Cl₂ und 196,5 mg (1,0 mmol) trans-Stilbenoxid in 3 ml CH₂Cl₂ ergeben nach 20 h und AAV5 ^{B)} ein farbloses Kristallpulver (Ausbeute 73 %).

(NC)₄Pt-(C≡N(H)-CMe₂-CH(C(O)CH₃)-O)₂·H₂O (74)

Aus 200 mg (0,52 mmol) 66 in 3 ml CH₂Cl₂ und 0,28 ml (2,5 mmol) 3,4-Epoxy-4-methylpentan-2-on resultiert nach AAV5 ^{B)} und 18 h ein farbloser Feststoff (Ausbeute 93 %).

(NC)₄Pt-(C≡N(H)-CMe₂-CH(COOEt)-O)₂·H₂O (75)

112 mg (0,29 mmol) 66 in 4 ml CH₂Cl₂ und 0,23 ml (1,45 mmol) 2,3-Epoxy-3-methylbuttersäureethylester ergeben nach 20 h und AAV5 ^{B)} einen farblosen Feststoff (Ausbeute 82 %).

Tetrakiszyano-bis(4,5-dekamethylenoxazolidin-2-yliden)-platin(IV)

·H₂O (76)

98 mg (0,26 mmol) 66 in 3 ml CH₂Cl₂ und 0,15 ml (0,80 mmol) Cyclododecenoxid ergeben nach AAV5 ^{A)} und 20 h einen farblosen Feststoff (Ausbeute 53 %).

Reaktion von (NC)Co(Hdmg)₂(CNH) 77 mit 1,1-Dimethyloxiran : (78)

148 mg (0,39 mmol) 77 in 5 ml CH₂Cl₂ bei -78°C werden mit 0,043 ml (0,50 mmol) 1,1-Dimethyloxiran versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur aufwärmen und nach 3 d entsteht eine orange Lösung, aus der in Et₂O ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt wird. Absaugen, Waschen mit Et₂O und Trocknen im HV ergibt 78 in 52 % Ausbeute.

Reaktion von (NC)Co(Hdmg)₂(CNH) (77) mit trans-2,3-Butenoxid : (79)

161 mg (0,43 mmol) 77 in 5 ml CH₂Cl₂ und 0,052 ml (0,60 mmol) trans-2,3-Butenoxid ergeben analog AAV5 ^{A)} ein gelbes Pulver (Ausbeute 42 %).

Reaktion von (NC)Co(Hdmg)₂(CNH) (77) mit Phenyloxiran : (80)

172 mg (0,45 mmol) 77 in 10 ml CH₂Cl₂ und 0,068 ml (0,60 mmol) Phenyloxiran bei -78°C zusammengeben. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine honiggelbbraune klare Lösung. Aufarbeitung nach AAV5 ^{B)} ergibt in 59 % Ausbeute 80.

Tab. 47. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verb.	Summenformel	Mol- masse		Analysen		
				C	H	N
<u>61</u>	$C_5H_7AuN_2O$	308,0	ber.	19,50	2,30	9,09
			gef.	19,81	2,58	8,98
<u>62</u>	$C_6H_9AuN_2O$	322,2	ber.	22,35	2,82	8,70
			gef.	22,37	2,86	8,48
<u>63</u>	$C_{10}H_9AuN_2O$	370,2	ber.	32,44	2,46	7,56
			gef.	32,49	2,72	7,38
<u>64</u>	$C_7H_9AuN_2O$	334,2	ber.	25,16	2,72	8,39
			gef.	25,99	3,02	8,20
<u>65</u>	$C_8H_{11}AuN_2O$	348,2	ber.	27,60	3,19	8,04
			gef.	27,69	3,19	8,03
<u>67</u>	$C_{12}H_{16}N_6O_3Pt$	487,4	ber.	29,57	3,32	17,23
			gef.	28,83	3,28	16,59
<u>68</u>	$C_{14}H_{20}N_6O_3Pt$	515,4	ber.	32,63	3,91	16,31
			gef.	32,60	4,46	16,18
<u>69</u>	$C_{14}H_{18}N_6O_2Pt \cdot 1,5 H_2O$	524,4	ber.	32,07	4,42	16,03
			gef.	31,91	3,88	16,15
<u>70</u>	$C_{16}H_{24}N_6O_3Pt$	543,5	ber.	35,36	4,46	15,56
			gef.	37,97	4,13	15,43
<u>71</u>	$C_{24}H_{24}N_6O_5Pt$	671,0	ber.	42,92	3,58	12,52
			gef.	43,56	3,70	12,29
<u>72</u>	$C_{22}H_{20}N_6O_3Pt$	611,5	ber.	43,21	3,30	13,74
			gef.	43,65	3,38	14,27
<u>73</u>	$C_{34}H_{28}N_6O_3Pt$	763,7	ber.	53,47	3,70	11,00
			gef.	55,76	3,41	10,96
<u>74</u>	$C_{18}H_{24}N_6O_5Pt$	599,5	ber.	36,06	4,04	14,01
			gef.	35,95	4,29	13,94
<u>75</u>	$C_{20}H_{28}N_6O_7Pt$	659,6	ber.	36,42	4,29	12,73
			gef.	36,41	4,66	12,84
<u>76</u>	$C_{30}H_{48}N_6O_3Pt$	735,9	ber.	48,96	6,59	11,41
			gef.	49,18	6,66	11,33
<u>78</u>	$C_{14}H_{23}CoN_6O_5 \cdot 2 H_2O$	450,3	ber.	37,34	6,06	18,65
			gef.	37,70	5,60	18,49
<u>79</u>	$C_{14}H_{23}CoN_6O_5 \cdot 2 H_2O$	450,3	ber.	37,34	6,06	18,65
			gef.	36,71	5,66	18,60
<u>80</u>	$C_{18}H_{23}CoN_6O_5 \cdot 2 H_2O$	498,3	ber.	43,38	5,47	16,86
			gef.	41,11	5,17	17,50

Röntgenstrukturanalysen von 63 und 68

Die farblosen Kristalle von 63 werden aus einer konzentrierten Lösung von 63 in ETOH und durch langsames Eindiffundieren von Et_2O bei Raumtemperatur innerhalb drei Wochen erhalten.

Kristalldaten: Molekülformel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AuN}_2\text{O}$

Raumgruppe monoklin $\text{P2}_1/\text{c}$

$a = 8,269(5)$, $b = 13,16(1)$, $c = 10,238(7) \text{ \AA}$; $\beta = 103,02(5)^\circ$,
 $Z = 4$; 1762 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 77 Parameter; $R_1 = 0,062$

Die farblosen Kristalle von 68 konnten aus einer konzentrierten Lösung von 68 in EtOH/Acetonitril durch Eindiffundieren von Et_2O bei Raumtemperatur innerhalb 7 d erhalten werden.

Kristalldaten: Molekülformel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pt}$

Raumgruppe monoklin

$a = 9,547(3)$, $b = 14,908(3)$, $c = 12,821(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,07(3)$,
 $\beta = 104,99(3)$, $\gamma = 90,01(2)^\circ$; $Z = 4$

2694 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 208 Parameter; $R = R_w = 0,0459$

10. Reaktionen von Hexacyanometall(II)säuren mit Epoxiden

Reaktion von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (81) mit Styroloxid (84)

1,08 g (5,0 mmol) 81 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert, und unter Rühren gibt man innerhalb 30 min 5,7 ml (50 mmol) Styroloxid in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Man erhält eine grünliche Suspension. Nach zweitägiger Reaktionszeit entsteht eine gelb-grüne, fast klare Lösung. Von einem geringfügigem Niederschlag wird abzentrifugiert, dieser verworfen, und die klare Lösung wird unter Rühren in Ether getropft. Dabei fällt ein voluminöser und farbloser Niederschlag aus, der abgefrittet und dreimal mit Ether gewaschen wird; das Filtrat wird verworfen. Nach

Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether wird der farblose Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Als Lösungsmittel für diese Reaktion wurden auch Toluol, n-Hexan und n-Pentan verwendet, doch erwiesen sich diese Substanzen als ungünstig, da das Produkt meist als Öl anfiel.

Genau reproduzierbare Analysenwerte konnten bei wiederholten Ansätzen unter identischen Reaktionsbedingungen nicht erzielt werden.

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{FeN}_6\text{O}_4$ (696,7) berechnet auf Dicyano-tetrakis-(2-isocyano-2-phenyl-ethan-1-ol)-eisen(II)

ber. C 65,51 H 5,22 N 12,07 gef. C 65,06- H 5,49- N 8,13-
67,71 6,09 10,32

Umsetzung von 81 mit Stilbenoxid : (85)

2,16 g (1,0 mmol) 81 werden in 5,0 ml Ethanol gelöst. Zu dieser hellblauen, klaren Lösung gibt man 1,96 g (10,0 mmol) Stilbenoxid. Nach etwa 24 h erhält man eine grüne Lösung, welche unter Rühren in Ether getropft wird. Augenblicklich fällt ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 84

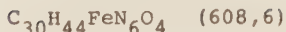
$\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{FeN}_6\text{O}_4$ (1001,0) berechnet auf Dicyano-tetrakis-(2-isocyano-1,2-diphenyl-ethan-1-ol)-eisen(II)

ber. C 74,39 H 5,25 N 8,40 gef. C 75,28 H 5,26 N 9,42

Dicyano-tetrakis-(2-isocyano-cyclohexan-1-ol)-eisen(II) (86)

1,08 g (5,0 mmol) 81 werden in 4,0 ml CH_2Cl_2 und 1,0 ml n-Pentan aufgenommen und diese Suspension auf -78°C gekühlt. Dann wird innerhalb 1 h das Cyclohexenoxid (50,0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 84. Man erhält einen hellgelben Feststoff 86, der am Hochvakuum

getrocknet wird.



ber. C 59,20 H 7,30 N 13,81 gef. C 59,94 H 8,49 N 14,34

Umsetzung von $\text{H}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ (82) mit Styroloxid: (87)

90 mg (0,34 mmol) 82 werden in 8,0 ml CH_2Cl_2 vorgelegt, und dazu 0,4 ml (3,5 mmol) Styroloxid gegeben. Die anfangs hellblaue Suspension wird langsam farblos und nach 24 h Reaktionszeit erhält man eine klare Lösung. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 84, farbloser Feststoff.

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ru}$ (741,9) berechnet auf Dicyano-tetrakis-(2-isocyano-2-phenyl-ethan-1-ol)-ruthenium(II)

ber. C 61,52 H 4,90 N 11,33 gef. C 62,73 H 5,04 N 9,44

Umsetzung von $\text{H}_4\text{Os}(\text{CN})_6$ (83) mit Styroloxid: (88)

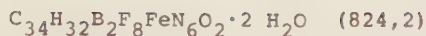
150 mg (0,43 mmol) 83 in 4 ml CH_2Cl_2 vorgelegt, dazu 0,25 ml (2,35 mmol) Styroloxid. Reaktionsverlauf und Aufarbeitung analog 84, farbloser Feststoff.



ber. C 54,91 H 4,38 N 10,11 gef. C 57,58 H 4,82 N 8,43

Reaktion von 25 mit 1,1-Dimethyloxiran : (89)

145 mg (0,21 mmol) 25 werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 0,07 ml (0,85 mmol) 1,1-Dimethyloxiran versetzt. Dann tropft man langsam 0,5 ml 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu. Die beige Suspension wird innerhalb einiger Stunden braun. Nach 20 h erhält man eine rote Lösung, die in 20 ml Et_2O eingetragen wird. Es entsteht ein oranger Niederschlag, der abzentrifugiert und dreimal mit Et_2O gewaschen wird. Trocknen im HV ergibt orangeroten Feststoff (Ausbeute 75 %).



ber. C 49,55 H 4,40 N 10,20 gef. C 49,97 H 4,58 N 10,44

Reaktion von 37 mit Cyclooctenoxid:(91) und mit Cyclododecan-
oxid:(92)

100 mg (0,18 mmol) 37 in 10 ml CH_2Cl_2 und 0,2 ml 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, bei Raumtemperatur werden 113 mg (0,9 mmol) Cyclooctenoxid bzw. 164 mg (0,9 mmol) Cyclododecenoxid zuge tropft. Die dunkelbraunrote Lösung wird 7 h gerührt und anschließend in 30 ml Et_2O eingetragen. Den ausgefällten orangebraunen Niederschlag saugt man ab und wäscht zweimal mit Et_2O , Ausbeute 67 % bzw. 48 %.



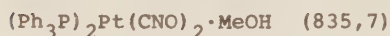
ber. C 63,34 H 5,73 N 1,85 gef. C 63,91 H 6,07 N 1,95



ber. C 64,83 H 6,32 N 1,72 gef. C 63,63 H 6,52 N 1,71

11. Darstellung von trans-Difulminato-bis(triphenylphosphan)-
platin(II) (93)

300 mg (0,4 mmol) $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ²⁰⁴⁾ werden in einer Mischung aus 2,5 ml Benzol, 2,5 ml Ethanol, 2,5 ml Wasser und 7,2 ml Nitromethan unter N₂ und bei Lichtausschluß unter Rückfluß (60°C) erhitzt. Bei dieser Temperatur bildet sich eine Phase, in der sich der Pt(0)-Komplex löst. Nach 40 h läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, wobei 93 aus der klaren braunen Lösung ausfällt. Das leicht braune, beige-farbene Rohprodukt wird abfiltriert und mit einigen ml Methylenchlorid/Methanol (1:1) solange bei Raumtemperatur gerührt, bis ein farbloses Kristallpulver erhalten wird. 93 enthält 1 Methanol pro Formeleinheit (Ausbeute 70-85 %).



ber. C 56,05 H 4,11 N 3,35 gef. C 55,53 H 3,90 N 3,40

Röntgenstrukturanalyse von 93

Die farblosen Kristalle werden durch Umkristallisieren aus einem Benzol/Methanol-Gemisch (4:1) erhalten.

Molekülformel $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (881,10)

Raumgruppe triklin $\text{P}\bar{1}$

$a = 11,172(6)$, $b = 12,395(9)$, $c = 16,055(6)$ Å; $\alpha = 78,52(5)$,
 $\beta = 89,81(4)$, $\gamma = 63,14(4)^\circ$; $Z = 2$

4477 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$),

$R = 0.0346$, $R_w = 0.0346$

Literaturverzeichnis

- 1) W. Lieke, Just.Liebig Ann.Chem. 112, 316 (1859).
- 2) M. Gautier, Ann. Chim.et Phys.[IV] 17, 203, 222 (1869).
- 3) M. Gautier, Just.Liebig Ann.Chem. 142, 289 (1867).
- 4) A.W. Hofmann, Just.Liebig Ann.Chem. 144, 114 (1867).
- 5) A.W. Hofmann, Just.Liebig Ann.Chem. 146, 107 (1868).
- 6) M. Gautier, Just.Liebig Ann.Chem. 146, 119 (1868).
- 7) H. Lindemann und L. Wiegrebe, Chem.Ber. 63, 165 (1930).
- 8) I. Langmuir, J.Am.Chem.Soc. 41, 868 und 1534 (1919).
- 9) I. Ugi (Editor) "Isonitrile Chemistry", Academic Press New York (1971).
- 10) a) I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer und K. Offermann, Chem.Ber. 94, 2814 (1961).
b) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer und K. Offermann, Angew.Chem. 77, 492 (1965).
- 11) R. Appel, R. Kleinstück und K.D.Ziehn, Angew.Chem. 83, 143 (1971), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 10, 132 (1971).
- 12) H.L. Buff, Ann.Chem.Pharm. 91, 253 (1854).
- 13) M. Freund, Chem.Ber. 21, 931 (1888).
- 14) A.v.Baeyer und V. Villiger, Chem.Ber. 35, 1201 (1902).
- 15) a) E.G.J. Hartley, J.Chem.Soc. 97, 1066, 1725 (1910).
b) E.G.J. Hartley, J.Chem.Soc. 101, 705 (1912).
c) E.G.J. Hartley, J.Chem.Soc. 1933, 101.
- 16) E.G.J. Hartley, J.Chem.Soc. 103, 1196 (1913).
- 17) F. Hölzl, Monatsh. 48, 71 (1927).
- 18) H.M. Powell und G.W.R. Bartindale, J.Chem.Soc. 1945, 759.
- 19) F. Hölzl und G.J. Xenakis, Monatsh. 48, 689 (1927).
- 20) F. Hölzl und F. Viditz, Monatsh. 49, 241 (1928).
- 21) W.Z. Heldt, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 305 (1961).
- 22) W.Z. Heldt, J.Org.Chem. 26, 3226 (1961).
- 23) W.Z. Heldt, J.Org.Chem. 27, 2605 (1962).
- 24) W.Z. Heldt, Inorg.Chem. 2, 1048 (1963).
- 25) S. Otsuka, K. Mori und K. Yamagami, J.Org.Chem. 31, 4170 (1966).
- 26) E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, J.Organomet.Chem. 12, P27 (1968).
- 27) M.L.H. Green und W.E. Lindsell, J.Chem.Soc. A 1969, 2150.
- 28) R.B. King, Inorg.Chem. 6, 25 (1967).

- 29) M.I. Bruce und R.C. Wallis, Aust.J.Chem. 34, 209 (1981).
- 30) a) D.F. Evans, D. Jones und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. 1964, 3164.
b) W. Beck und H.S. Smedal, Z.Naturforsch. Teil B 20, 109 (1965).
c) M. Pierrot und R. Kern, Acta Cryst. Teil B 25, 1685 (1969).
- 31) M. Schaal und W. Beck, Angew.Chem. 84, 584 (1972), Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 11, 527 (1972).
- 32) W.P. Fehlhammer, Nachr.Chem.Tech.Lab. 30, 187 (1982).
- 33) E. Singleton und H.E. Oosthuizen, Adv.Organomet.Chem. 22, 209 (1983).
- 34) H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M.Moll und K.-H. Trummer, J.Organomet.Chem. 253, 217 (1983).
- 35) G. Christian, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, J.Chem.Soc. Chem.Com. 1982, 184.
- 36) a) M. Höfler und W. Kemp, Chem.Ber. 112, 1934 (1979).
b) H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach und M. Moll, Z.Anorg. Allg.Chem. 456, 16 (1979).
- 37) H. Behrens, M. Moll, W. Popp, H.J. Seibold, E. Sepp und P. Würstl, J.Organomet.Chem. 192, 389 (1980).
- 38) W.P. Fehlhammer und F. Degel, Angew.Chem. 91, 80 (1979), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 75 (1979).
- 39) a) G. Simonneaux, P. le Maux, G. Jaonen und R. Dabard, Inorg. Chem. 18, 3167 (1979).
b) P. le Maux, G. Simonneaux, P. Caillet und G. Jaonen, J. Organomet.Chem. 177, C1 (1979).
c) P. le Maux, G. Simonneaux, G. Jaonen, L. Quahab und P. Batail, J.Am.Chem.Soc. 100, 4312 (1978).
- 40) S.J. Carter und L.S. Stuhl, Organometal. 4, 197 (1985).
- 41) P.M. Treichel, W.J. Knebel und R.W. Hess, J.Am.Chem.Soc. 93, 5424 (1971).
- 42) M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Chem.Ber. 118, 2186 (1985).
- 43) Y.Ito, H. Kato, H. Imai und T. Saegusa, J.Am.Chem.Soc. 104, 6449 (1982).
- 44) J. Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1973, 1433.
- 45) E.M. Badley, J.Chatt und R.L. Richards, J.Chem.Soc. A 1971, 21.
- 46) B. Crociani, T. Boschi und U. Belluco, Inorg.Chem. 9, 2021 (1970).

- 47) a) A. Bell und D.A. Edwards, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1984, 1317.
b) S.M. Tetrick und R.A. Walton, Inorg.Chem. 24, 3363 (1985).
c) J. Browning, P.L. Goggin und R.J. Goodfellow, J.Chem.Res(M) 1978, 4201.
d) P. Farr, M.J. Abrams, C.E. Costello, A. Davison, A.G. Jones und S.J. Lippard, Organometal. 4, 139 (1985).
- 48) L. Malatesta und F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley Interscience, New York (1969).
- 49) P.M. Treichel, Adv.Organomet.Chem. 11, 21 (1973).
- 50) G.A. Larkin, R. Mason und M.G.H. Wallbridge, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1975, 2305.
- 51) S.H. Mastin, Inorg.Chem. 13, 1003 (1974).
- 52) a) J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. 115, 3860 (1981).
b) H.G. Alt, R. Baumgärtner und H.A. Brune, Chem.Ber. 119, 1694 (1986).
- 53) P.L. Goggin und R.J. Goodfellow, J.Chem.Soc. A 1966, 1462.
- 54) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart (1973).
- 55) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, Z.Naturf. Teil B 37, 1044 (1982).
- 56) D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, J.Magn.Reson. 17, 353 (1975).
- 57) B. Crociani und R.L. Richards, J.Organomet.Chem. 144, 85 (1978).
- 58) M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, J.B. Stothers und J.E.H. Ward, J.Am.Chem.Soc. 95, 8574 (1973).
- 59) R.W. Stephany, M.J.A. de Bie und W. Dreuth, Org.Magn.Reson. 6, 45 (1974).
- 60) B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade, Inorg.Chim.Acta 32, 243 (1978).
- 61) A. Bell, D.A. Edwards, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1984, 1317.
- 62) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, "³¹P- und ¹³C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes", NMR Basic Principles and Progress 16, Springer, Berlin (1979).
- 63) G.G. Mather, G.I.N. Rapsey und A. Pidcock, Inorg.Nucl.Chem.Let. 9, 567 (1973).
- 64) I.M. Blacklaws, L.C. Brown, E.A.V. Ebsworth und F.J.S. Reed, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1978, 877.
- 65) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", G. Thieme Verlag, Stuttgart (1984).

- 66) J. March, Advanced Organic Chemistry, Mc Graw-Hill 2nd Ed. (1977).
- 67) a) J.H. Boyer, J.Am.Chem.Soc. 73, 5248 (1951).
b) G.R. Harvey und K.W. Ratts, J.Org.Chem. 31, 3907 (1966).
- 68) M.M. Schaal, Diss. München 1976.
- 69) A. Sebald, Diss. München 1983.
- 70) R. Schierl, Diss. München 1983.
- 71) N. Sonoda, S. Araki, T. Onishi und T. Tanaka, J.Inorg.Nucl. Chem. 36, 1985 (1974).
- 72) G.A. Barbieri, Atti Acczd.naz.Lincei, Rend.Classe Sci.fis. mat.nat. 20, 273 (1934).
- 73) A.A. Schilt, J.Am.Chem.Soc. 79, 5421 (1957).
- 74) A.A. Schilt, J.Am.Chem.Soc. 82, 3000 (1960).
- 75) A.A. Schilt, J.Am.Chem.Soc. 82, 5779 (1960).
- 76) N.K. Hamer und L.E. Orgel, Nature 190, 439 (1961).
- 77) G. Wilkinson, "Adv. in the Chem. of Coord. Comp." ed. S. Kirschner, New York 1961.
- 78) M.F.A. Dove und J.G. Hallett, J.Chem.Soc. A 1969, 1205.
- 79) R.R. Berrett und B.W. Fitzsimmons, J.Chem.Soc. A 1967, 525.
- 80) D.F. Shriver und J. Posner, J.Am.Chem.Soc. 88, 1672 (1966).
- 81) A. Sacco, Gazz.Chim.Ital. 83, 622 (1953).
- 82) M.L. Valin, D. Moreiras, X. Solans, M. Font-Altaba, J. Solans, F.J. García-Alonso, V. Riera und M. Vivanco, Acta Cryst. C41, 1312 (1985).
- 83) D.L. Reger, Inorg.Chem. 14, 660 (1975).
- 84) M.I. Bruce und R.C. Wallis, Aust.J.Chem. 34, 209 (1981).
- 85) G.J. Baird und S.G. Davies, J.Organometal.Chem. 262, 215 (1984).
- 86) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, Chem.Ber. 118, 2220 (1985).
- 87) W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, Angew.Chem. 96, 337 (1984), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 23, 377 (1984).
- 88) G.J. Baird, S.G. Davies, S.D. Moon und S.J. Simpson, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1479.
- 89) R.V. Parish und P.G. Simms, J.Chem.Soc. Dalton Trans 1972, 2389.
- 90) M. Novotny, D.F. Lewis und S.J. Lippard, J.Anw.Chem.Soc. 94, 6962 (1972).
- 91) S.J. Lippard, Prog.Inorg.Chem. 21, 91 (1976).
- 92) J.L. Luche und L. Rodriguez-Hahn, J.Chem.Soc.Chem.Com. 1978, 601.

- 93) P.J.C. Walker und R.J. Mawby, J.Chem.Soc. A 1971, 3006.
- 94) D.F. Shriver, J.Am.Chem.Soc. 85, 1405 (1963).
- 95) B. Swanson und D.F. Shriver, Inorg.Chem. 9, 1406 (1970).
- 96) I.S. Kristoff und D.F. Shriver, Inorg.Chem. 12, 1788 (1973).
- 97) D. Hall, J.H. Slater, B.W. Fitzsimmons und K. Wade, J.Chem. Soc. A 1971, 800.
- 98) A.J. Deeming und S. Donovan-Mtunzi, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1985, 1609.
- 99) R.J. Haines und Al du Preez, J.Organometal.Chem. 84, 357 (1975).
- 100) D.A. Dows, A. Haim und W.K. Wilmarth, J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 33 (1961).
- 101) K. Raab, Diss. München 1984 und dort zit. Lit.
- 102) J. Goubeau, Angew.Chem. 69, 77 (1957).
- 103) E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, J.Organometal.Chem. 12, P27 (1966).
- 104) J.A. Dineen und P.L. Pauson, J.Organometal.Chem. 71, 91 (1974).
- 105) D. Lentz, Chem.Ber. 117, 415 (1984).
- 106) Karakida, Fukujama und Kuchista, Bull.Chem.Soc.Jpn. 47, 299 (1974).
- 107) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J.Organomet.Chem. 214, 81 (1981); K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z.Naturforsch. Teil B 38, 1466 (1983).
- 108) Persönliche Mitt. U. Nagel.
- 109) G.R. Clark, Acta Cryst. 38 Teil B, 2256 (1982).
- 110) Hoard, Owen, Buzzell und Salmon, Acta Cryst. 3, 130 (1950).
- 111) W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, Angew.Chem. 98, 280 (1986), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 25, 270 (1986).
- 112) M.I. Bruce, F.S. Wong, B.W. Skelton und A.H. White, J.Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 1398.
- 113) H. Meerwein, J.prakt.Chem. 2 147, 257 (1937, ibd. 154, 83 (1940).
- 114) H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch.Pharmaz.Ber. dtsch.pharmaz.Ges. 291, 541 (1958).
- 115) H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann.Chem. 632, 38 (1960).
- 116) G. Sabbioni und M. Neuenschwander, Helv.Chim.Acta 68, 623 (1985).
- 117) T. Mukaiyama, S. Kobayashi und M. Murakami, Chem.Lett. 1984, 1759.
- 118) H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Chem.Ber. 103, 210 (1970).
- 119) T. Bodnar und A.R. Cutler, J.Organometal.Chem. 213, C31 (1981).

- 120) M. Rosenblum, J.Organometal.Chem. 300, 191 (1986).
- 121) M. Schiess, Diss. ETH Zürich, 7935 (1985).
- 122) E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W.P. Fehlhammer und A. Robert, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1986, 863.
- 123) O. Mitsunobu, M. Wada und T. Sano, J.Am.Chem.Soc. 94, 679 (1972).
- 124) O. Mitsunobu, Synthesis 1981, 1.
- 125) R.A. Amos, R.W. Emblidge und N. Havens, J.Org.Chem. 43, 3598 (1983).
- 126) H. Bissinger, Diss. München 1984 und dort zit. Lit.
- 127) a) E.O. Fischer, K. Weiß und C.G. Kreiter, Chem.Ber. 107, 3554 (1974).
b) E.O. Fischer und K. Weiß, Chem.Ber. 109, 3548 (1976).
c) K. Weiß, E.O. Fischer und J. Müller, Chem.Ber. 107, 3548 (1974).
- 128) W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, J.Organometal.Chem. 199, 87 (1980).
- 129) R.J. Angelici und R.G.W. Gingerich, Organometal. 2, 89 (1983).
- 130) K. Dehnicke, G. Rajca, W. Schwarz und J. Weidlein, Z.Anorg. Allg.Chem. 522, 83 (1985).
- 131) C.E. Coffey, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 179 (1963).
- 132) A.C. Sarapu und R.F. Fenske, Inorg.Chem. 14, 247 (1975).
- 133) G.R. Hansen und F.D. Blake, J.Heterocycl.Chem. 7, 997 (1970).
- 134) A.v.Baeyer und V. Villiger, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 34, 2679 (1901).
- 135) P.G. Gassman und T.L. Guggenheim, J.Am.Chem.Soc. 104, 5849 (1982).
- 136) Hollemann-Wiberg, Lehrbach d. Anorg. Chemie, 81.-90. Ed (1976).
- 137) R.A. Penneman und L.H. Jones, J.Am.Chem.Soc. 78, 62 (1956).
- 138) S.J. Lippard, J.Am.Chem.Soc. 101, 1434 (1979).
- 139) J.S. Miller, A.J. Epstein, Prog.Inorg.Chem. 20, 1 (1976).
- 140) G.N. Schrauzer, Angew.Chem. 88, 465 (1976), Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 15, 417 (1976).
- 141) A. Boudon, P. Sodano und G. Simonneaux, J.Organometal.Chem. 292, C28 (1985).
- 142) E.O. Fischer und A. Maasböl, Angew.Chem. 76, 645 (1964), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 3, 580 (1964).
- 143) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreisel, U. Schubert und K. Weiß, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim (1983).

- 144) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und Anh Thu Lin, Chem.Ber. 118, 2235 (1985).
- 145) K. Bartel und W.P. Fehlhammer, Angew.Chem. 86, 588 (1974), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 599 (1974).
- 146) U. Plaia, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, J.Am.Chem.Soc. 107, 2171 (1985).
- 147) H. Motschi und R.J. Angelici, Organometal. 1, 343 (1982).
- 148) a) M.M. Singh und R.J. Angelici, Angew.Chem. 95, 160 (1983), Angew.Chem.Suppl. 1983, 184; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 22, 163 (1983).
 b) Inorg.Chem. 23, 2691 (1984).
 c) Inorg.Chem. 23, 2699 (1984).
 d) Inorg.Chim.Acta 100, 57 (1985).
- 149) a) K. Öfele, J.Organometal.Chem. 12, P 42 (1968).
 b) Angew.Chem. 81, 936 (1969), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 8, 916 (1969).
 c) C.G. Kreiter, K. Öfele und G.W. Wiesner, Chem.Ber. 109, 1749 (1976).
- 150) a) M.F. Lappert, J.Organometal.Chem. 100, 139 (1975).
 b) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M.F. Lappert, L.J. Manojlović-Muir und K.W. Muir, J.Organometal.Chem. 44, C 59 (1972).
- 151) G. Wilkinson, Comprehensive Organometall.Chemistry, Pergamon Press, Oxford (1982).
- 152) K.W. Muir, R. Walker, J.Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, J.Organometal.Chem. 56, C30 (1973).
- 153) A.L. Balch, J.Organometal.Chem. 37, C19 (1972).
- 154) M.H. Chisholm und H.C. Clark, Chem.Com. 1971, 1484.
- 155) W.P. Fehlhammer, Habilitation München 1976.
- 156) a) G. Minghetti und F. Bonati, J.Organometal.Chem. 54, C62 (1973).
 b) F. Bonati und G. Minghetti, J.Organometal.Chem. 59, 403 (1973).
 c) G. Minghetti und L. Baratto, J.Organometal.Chem. 102, 397 (1975).
- 157) L. Busetto, A. Palazzi, B. Crociani, U. Belluco, E.M. Badley, B.J.L. Kilby und R.L. Richards, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1972, 1800.
- 158) a) F. Gerhart und U. Schöllkopf, Tetrah.Lett. 1968, 6231.
 b) U. Schöllkopf, Angew.Chem. 82, 482 (1970), Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 9, 458 (1970).

- 159) R.F. Fenske: Synth., Struct., Theory, Proc. Symp. Ind.-Univ. Coop. Chem. Program Dep Chem. Tex. A & M 1983, 305 Ed. B.L. Shapiro.
- 160) H.B. Kagan, Organische Stereochemie, Thieme, Stuttgart 1977.
- 161) W.P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, Chem. Ber. 112, 468 (1979).
- 162) R.W. Wohl, Chimia 28, 1 (1974).
- 163) J.A. Seckar und J.S. Thayer, Inorg. Chem. 15, 501 (1976).
- 164) J.C. Mullis und W.P. Weber, J. Org. Chem. 47, 2873 (1982).
- 165) G.I. Spessard, A.R. Ritter, D.M. Johnson und A.M. Montgomery, Tetrah. Lett. 24, 655 (1983).
- 166) W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller und W. Beck, Z. Naturf. Teil B 39, 167 (1984).
- 167) G. Banditelli, F. Bonati, S. Calogero und G. Valle, J. Organometal. Chem. 275, 153 (1984).
- 168) a) R. Aumann und E.O. Fischer, Chem. Ber. 116, 3618 (1983).
b) U. Schubert, K. Ackermann und R. Aumann, Cryst. Struct. Com. 11, 591 (1982).
- 169) S. Esperås, Acta Chem. Scandinav. A 30, 527 (1976).
- 170) P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, Ric. Sci. 39, 173 (1969).
- 171) R. Walker und K.W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 272.
- 172) E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, Chem. Com. 1969, 1322.
- 173) R.F. Stepaniak und N.C. Payne, Inorg. Chem. 13, 797 (1974).
- 174) R.F. Stepaniak und N.C. Payne, J. Organometal. Chem. 57, 213 (1973).
- 175) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 176) S.Z. Goldberg, R. Eisenberg und J.S. Miller, Inorg. Chem. 16, 1502 (1977).
- 177) J.J. Pesek und W.R. Mason, Inorg. Chem. 18, 924 (1979).
- 178) W. Beck, Organometal. Chem. Rev. A 7, 159 (1971).
- 179) Ch.P. Gibson, B.A. Adams und L.F. Dahl, 190th ACS National Meeting (1985).
- 180) W. Bos, J.J. Bauer, Inorg. Chem. 24, 4298 (1985).
- 181) I.U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 334 (1894).
- 182) L. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 1351 (1905); 43, 754 (1910).
- 183) M.V. Kashutina und O.Yu. Okhlobystin, J. Organometal. Chem. 9, 5 (1967).

- 184) T.G. Appleton und M.A. Bennett, Inorg.Chem. 17, 738 (1978).
- 185) K. Schorpp und W. Beck, Chem.Ber. 107, 1371 (1974).
- 186) U. Nagel, K. Peters, H.G. v. Schnering und W. Beck, J.Organometal.Chem. 185, 427 (1980).
- 187) W. Bos und J.J. Bauer, 12th Internat.Conferenz on Organometallic Chemistry, Vienna 1985.
- 188) a) J.C. Barrick, D. Canfield und B.C. Giessen, Acta Cryst. B 35, 464 (1979).
b) D. Britton und J.D. Dunitz, Acta Cryst. 19, 662 (1965).
- 189) B. Jovanović, Lj. Manojlović-Muir und K.W. Muir, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1972, 1178.
- 190) F. de Sarlo, A. Guarino, A. Goti und A. Brandi, J.Organometal.Chem. 269, 115 (1984).
- 191) F. Beck, W.P. Fehlhammer und W. Beck, J.Organometal.Chem. 279, C 22 (1985).
- 192) B. Weinberger und W.P. Fehlhammer, Angew.Chem. 92, 478 (1980), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19, 481 (1980).
- 193) A. Goldhaber, K.P.C. Vollhardt, E.C. Walborsky und M. Wolfgruber, J.Am.Chem.Soc. 108, 516 (1986).
- 194) J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough und D.T. Thompson, J.Chem.Soc. A 1968, 190.
- 195) J.C. Bailar jr. und H. Itatani, J.Am.Chem.Soc. 89, 1592 (1967).
- 196) P.M. Treichel und D.C. Molzahn, Synth.React.Inorg.Met.-org.Chem. 9, 21 (1979).
- 197) R.J. Haines und A.L. du Preez, J.Organometal.Chem. 84, 357 (1975).
- 198) R.A. Penneman, E. Staritzky und L.H. Jones, J.Am.Chem.Soc. 78, 62 (1956).
- 199) Persönliche Mitteilung Kämper, Universität München.
- 200) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 201) J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok und P.J. Cilliers, Z.Anorg.Allg.Chem. 407, 350 (1974).
- 202) S. Alvarez und C. Lopez, Inorg.Chim.Acta 64, L 99 (1982).
- 203) R. Appel, R. Kleinstück und K.D. Ziehn, Chem.Ber. 104, 1335 (1971).
- 204) U. Nagel, Chem.Ber. 115, 1998 (1982).

Zusammenfassung

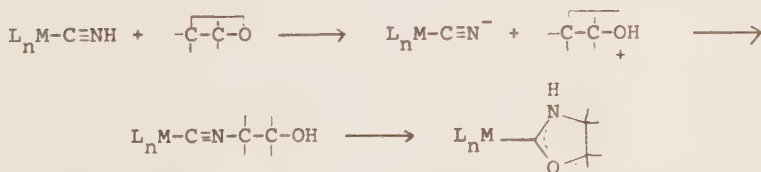
Die Umsetzungen von komplexen Metallcyaniden $[\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CN})_2]$; ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$); $\text{cis}-(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{diphos})(\text{CN})$ mit α, β -ungesättigten Ketonen in Gegenwart von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ liefern γ -Oxoisocyanid-Komplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CHR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{R}^4)]^{n+}(\text{BF}_4^-)_n$. Die Bildung dieser kationischen Isocyanid-Komplexe erfolgt durch Addition des Carbenium-Ions $^+\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{R}^4$ an das nucleophile Stickstoffatom des Cyanidliganden. Auch die gemischten (Monoisocyanid-monocyano)-Komplexe $[\text{trans}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CN})(\text{CN}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{R}^4)]^+(\text{BF}_4^-)$ können in einigen Fällen isoliert werden (4b, 11b, 13). Die Carbonylgruppe im Isocyanidliganden läßt sich mit $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$ zur Alkoholfunktion reduzieren. Die Verbindungen werden IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-spektroskopisch, $[\text{cis}-(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ (32) durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Metallcyanide in apolaren Lösungsmitteln und in Glasgefäßen reagieren mit 54%iger $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu den selben Produkten wie mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. In einigen Fällen (41, 43, 44) erhalten wir luft- und hydrolysestabile Produkte, die wir ^1H -NMR-, ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch als Addukte des Typs $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{BF}_3$ identifizieren können. 41 wird zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Der bisher in freier Form unbekannte Isocyanidligand Isocyanofarmamidin entsteht aus $\eta^5-(C_5H_5)Fe(CO)(CN)(CNH)$ und 1,3-Diphenylcarbodiimid ($L_nM-C\equiv N-C \begin{smallmatrix} \text{=NPh} \\ \text{NPh} \end{smallmatrix}$) (56). Aufgrund der IR-Daten scheint dieser Ligand sehr starke π -Acceptor-eigenschaften aufzuweisen.

(1-Isocyano-2-ethanol)formiat-Liganden können durch Umsetzung von $trans-(R_3P)_2M(CN)_2$ ($R = Et, Ph$; $M = Pd, Pt$) mit Carboxonium-tetrafluoroboraten ($\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} + BF_4^-$) erhalten werden. Die Carboxoniumsalze reagieren hier als Oxoniumkationen unter Ringöffnung zu $[L_nM(C\equiv N-CH_2CH_2-O-CHO)]^{n+}(BF_4^-)_n$.

Cyanometallsäuren wie $HAu(CN)_2$, $H_2Pt(CN)_6$ und $H_4M(CN)_6$ ($M = Fe, Ru, Os$) sind klassische Komplexe, in denen die Isoblausäure, die Stammverbindung der organischen Isocyanide, als Ligand am Metallatom stabilisiert wird ($M-C\equiv N-H$). Bereits A.v.Baeyer beschreibt 1901 die Umsetzung von $(NC)_2Fe(CNH)_4$ mit Ethylenoxid, wobei er ein "eisähnliches" Produkt erhielt, das nicht weiter charakterisiert wurde. Bei unseren Untersuchungen fanden wir, daß mit Epoxiden einmal β -Hydroxyalkylisonitril-Komplexe ($L_nM-C\equiv N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$) oder auch Carben-Komplexe ($L_nM-\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$) entstehen:



Die Komplexe werden IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch identifiziert; von den Komplexen $NC-Au-\overbrace{CNH-CHPhCH_2-O}^{\text{O}}$ (63)

und $(\text{NC})_4\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}})_2$ (68) liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Bei der Reaktion von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit Epoxiden entstehen Oligomergemische, wie mit HPLC nachgewiesen wurde.

Die Reaktionen der Cyanometallsäuren $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $(\text{bipy})\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Alkoholen (MeOH, EtOH) in Anwesenheit von Triphenylphosphan und Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) führen unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur) zu Alkylisocyanid-Komplexen (analog der Mitsunobu-Reaktion).

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises danke ich für aufschlußreiche Diskussionen und eine gute Zusammenarbeit. Dank gebührt allen Damen und Herren, die durch Messungen zahlreicher IR-Spektren, NMR-Spektren und Massenspektren, durch Anfertigung vieler C,H,N-Elementaranalysen und HPLC-Analysen und Durchführung der Röntgenstrukturanalysen zum reibungslosen Ablauf meiner Dissertation mitbeigetragen haben.

Mein Dank gilt Fräulein Barbara Wagner, Herrn Andreas Breuer, Herrn Jochen Kenndoff, Herrn Horst Runzler und Herrn Peter Schoderböck für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums.

Name:	Wolfgang Weigand	
Geburtstag:	10. Juli 1958 in München	
Eltern:	Dr. Leonhard Weigand, Studiendirektor Ingeborg Weigand, geb. Schröder	
Schulbildung:	1964-1968	Volksschule an der Südl. Auffahrts- allee München
	1968-1975	Humanist. Ludwigsgymnasium München
	1975-1977	Humanist. Maximiliansgymnasium München
	Juni 1977	Reifeprüfung
Bundeswehr:	Juli 1977 -	September 1978 Grundwehrdienst
Studium:	WS 1978/79	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	Mai 1981	Diplom-Vorprüfung
	April 1982	Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes
	Febr. 1983	Mündlicher Teil der Diplom- Hauptprüfung
	Okt. 1983	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
	ab Dezember	1983 Doktorarbeit bei Professor Dr. W. Beck
	März 1984 -	Februar 1986 Doktoranden-Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie
	März 1986 -	Juni 1986 Inhaber einer BAT IIa/2-Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft

